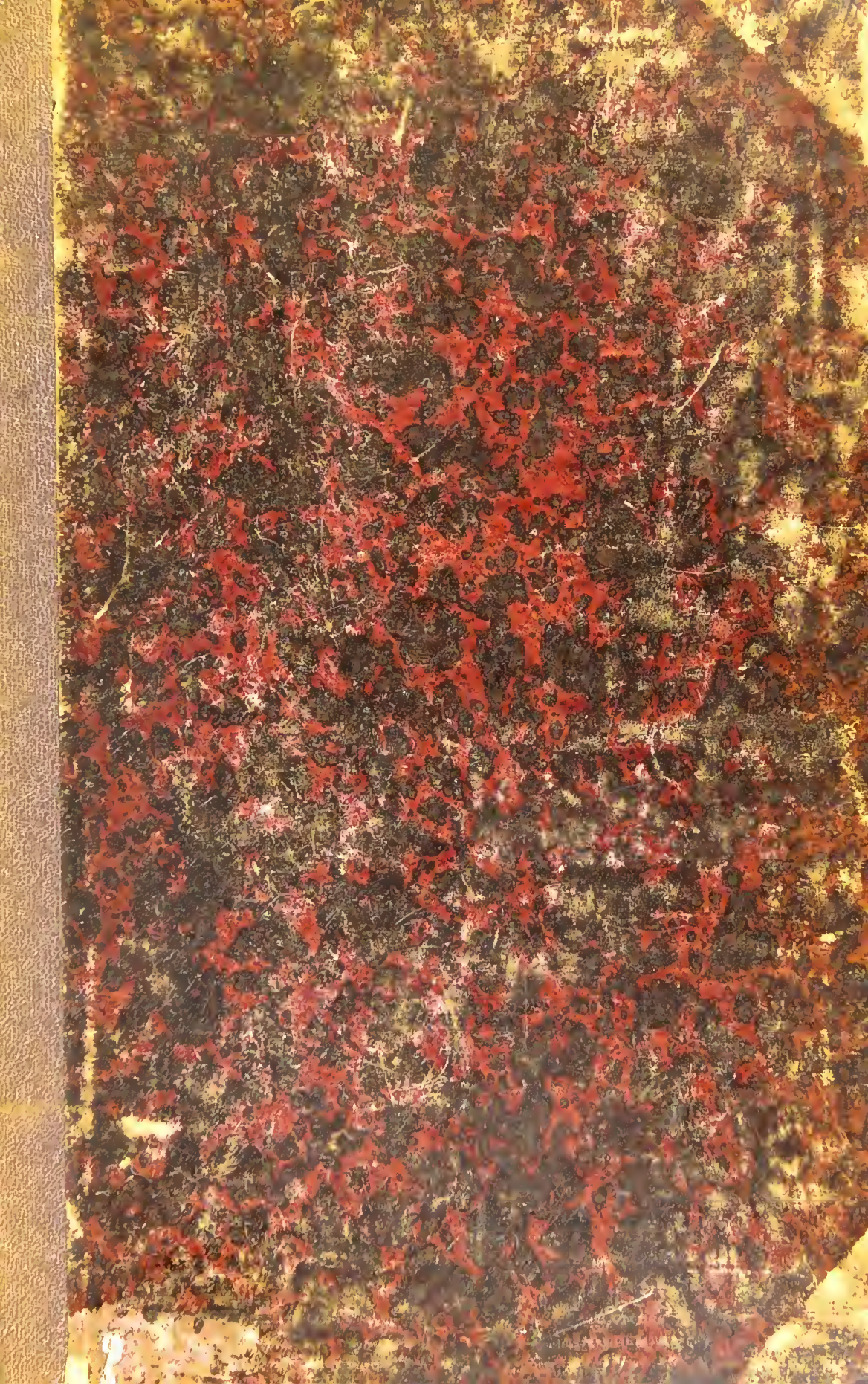


C. xvi. f.
19/

22102097164

Med
K17733

ANLEITUNG

ZUR

AUSMITTELUNG DER GIFTE.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

ANLEITUNG

ZUR

AUSMITTELUNG DER GIFTE

UND ZUR

ERKENNUNG DER BLUTFLECKEN

BEI

GERICHTLICH-CHEMISCHEN UNTERSUCHUNGEN

VON

Dr. FR. JUL. OTTO,
weil. Medicinalrath und Professor der Chemie in Braunschweig.

Fünfte Auflage,

bearbeitet

von

Dr. ROBERT OTTO,
Medicinalassessor, Professor der Chemie und Pharmacie am Collegio Carolino
in Braunschweig.

**Für Chemiker, Apotheker, Medicinalbeamte und Juristen;
Leitfaden in Laboratorien und bei Vorträgen.**

Mit in den Text eingedruckten Holzstichen, einer farbigen Spectraltafel und einer farbigen Tafel, Blutkörperchen darstellend.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1875.

92194

15811

Die Herausgabe einer Uebersetzung in französischer und englischer Sprache, sowie in anderen modernen Sprachen wird vorbehalten.

16861 549

WELLCOME INSTITUTE LIBRARY
Coll. welMOmec
Call No. QV

HERRN

PROF. DR. H. LIMPRICHT

IN

GREIFSWALD

IN

DANKBARER VEREHRUNG

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2016

https://archive.org/details/b28112210

VORWORT.

Wiederholt ist von mehreren Apothekern, welche bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen der Anleitung zur Ausmittelung des Arsens, in meinem Lehrbuche der Chemie, mit Nutzen gefolgt sind, der Wunsch ausgesprochen worden, ihnen auch eine ähnliche Anleitung zur Ausmittelung anderer Gifte in die Hände zu geben. Bei Gelegenheit der Bearbeitung des Kapitels über die Ausmittelung des Arsens für die neueste Auflage des Lehrbuchs der Chemie entschloss ich mich diesem Wunsche zu willfahren, und es entstand so die vorliegende Anleitung zu gerichtlich-chemischen Untersuchungen, in welcher das über die Ausmittelung des Arsens Gesagte ein besonderer Abdruck aus dem Lehrbuche ist.

Was ich in der Anleitung mitgetheilt habe, ist in meinem Laboratorium erprobt, ist nach eigener Erfahrung, nach eigener Anschauung niedergeschrieben; man wird sich also darauf verlassen können. Bei den Untersuchungen über die Ausmittelung der organischen Gifte bin ich mit grossem Eifer durch Herrn v. Pöllnitz unterstützt worden, was ich hiermit dankend anerkenne.

Wenn auch die Anleitung zunächst für Solche bestimmt ist, die gewohnt sind nach einer speciellen Vorschrift zu arbeiten, sie wird, wie ich meine, auch denen nicht unwillkommen sein, welche lieber selbständig auftreten und welche vielleicht etwas Besseres an die Stelle von dem setzen können, was ich gesagt habe; sie wird

diesen immer ein erwünschtes Pro memoria sein. Ferner glaube ich, dass man sich der Anleitung in Laboratorien, bei Versuchen über Ausmittelung der Gifte, mit Nutzen bedienen kann, und endlich dürfte die Kenntniss ihres Inhalts auch Aerzten, welche Physici sind, so wie Staatsanwälten, Vertheidigern und Richtern recht nothwendig sein.

Ich bitte dringend, zu erwägen, dass die Anleitung eben nur ein chemischer Leitfaden sein soll, und dass man sie als solchen beurtheile.

Braunschweig, im Januar 1856.

Otto.

VORWORT ZUR ZWEITEN AUFLAGE.

Wenige Monate nach dem Erscheinen des Werkchens musste die vorliegende zweite Auflage veranstaltet werden; sie kommt, nach dem Gange des Buchhandels, erst jetzt zur allgemeinen Versendung, da sie anfänglich nur die erste Auflage unterstützte. Diese zweite Auflage ist daher natürlich ein unveränderter Abdruck der ersten, aber sie hat einen Nachtrag erhalten, welcher, neben einigen Ergänzungen, mehrere interessante Erfahrungen mittheilt, die in der jüngsten Zeit theils in meinem Laboratorium gemacht sind, theils mir gütigst mitgetheilt wurden. Die Besitzer der ersten Auflage können diesen Nachtrag von den betreffenden Buchhandlungen auf Anfordern gratis bekommen und so wird durch denselben diese Auflage dann völlig gleich der zweiten.

Es sind zwei Uebertragungen des kleinen Werkes erschienen, eine holländische, vom Apotheker van Tricht in Arnheim, und eine englische, für Amerika und England, vom Professor Elderhorst in Troy. Beide Uebertragungen zeugen von der vollkommensten Sprachkenntniss und Sachkenntniss ihrer Verfasser. Die holländi-

sche giebt nur das Original wieder, die englische giebt ausserdem Zusätze, welche, auf meinen Wunsch, in Klammern eingeschlossen worden sind. Ich bitte, dass man nicht aus diesen Zusätzen einen Vorwurf für mein Werk ableite, nämlich den Vorwurf der Unvollständigkeit. Absichtlich habe ich nur diejenigen Gifte berücksichtigt, welche mit Sicherheit durch die Chemie erkannt werden können, und absichtlich habe ich nur die Reactionen mitgetheilt, welche wirklich charakteristisch und für gerichtliche Untersuchungen brauchbar sind. Man findet in meinem Buche nichts von Hyoscyamin, Atropin, Aconitin, weil sichere Erkennungsmittel dieser Alkaloide noch fehlen, und man findet nicht angegeben, wie sich Nicotin und Coniin verhalten, wenn ein Strom Chlorgas durch dieselben geleitet wird, weil dieser Versuch bei einer gerichtlichen Untersuchung, wegen Mangel an hinreichendem Material, nicht angestellt werden kann. Ist ein grösserer Vorrath von unverbrauchtem Gifte gefunden worden, so bedarf man meiner Anleitung nicht, um die Natur desselben zu ermitteln; jedes Lehrbuch der Chemie reicht dann aus.

Ich habe bei der Ausmittelung der Alkaloide bestimmt gesagt, dass Abscheidung derselben in möglichst reinem Zustande erforderlich sei, weil eine, oft sehr geringe Beimengung anderer Stoffe die Erkennungsmittel trügerisch mache, und der zur Ausmittelung vorgezeichnete Weg führt eben zu möglichst reinen Alkaloiden. Es ist daher wohl völlig gerechtfertigt, wenn ich bei der Prüfung auf Morphin durch Eisenchlorid anzuführen unterlassen habe, dass bei dem Vorhandensein von Meconsäure, anstatt der blauen eine rothe Färbung sich einstellt und wenn ich nicht gesagt habe, dass, wie das Morphin, so auch Proteinkörper aus der Jodsäure Jod abscheiden. Weder Meconsäure noch Proteinkörper können in der zu prüfenden Substanz vorkommen, wenn man so operirt, wie es vorgeschrieben ist, und man wird mit mir einverstanden sein, dass die bekannte Reaction auf Strychnin nicht im Mindesten an Werth verliert, weil Weinsäure das Eintreten derselben hindert.

Braunschweig, im September 1857.

Otto.

VORWORT ZUR DRITTEN AUFLAGE.

Das kleine Buch hat eine ganze Reihe von Jahren im Buchhandel gefehlt; ich hielt eine neue Ausgabe desselben nicht für erforderlich, weil nach dem Erscheinen der ersten Ausgaben alle Anleitungen zur qualitativen Analyse auch die gerichtlich-chemischen Untersuchungen in ihr Bereich gezogen haben. Es ist aber fortwährend verlangt worden und hohe Autoritäten drängten mich zu einer neuen Ausgabe desselben. Nachdem ich diese geschrieben, sehe ich selbst ein, dass sie nicht überflüssig ist.

Der Titel nennt die neue Ausgabe eine umgearbeitete und vermehrte; dass sie eine solche ist, wird die Vergleichung mit den früheren Ausgaben auf den ersten Blick zeigen. Abgesehen davon, dass Allgemeines dem Speciellen vorausgeschickt wurde, ist der Stoff in dem speciellen Theile ganz anders geordnet worden. Ich habe den Fall vorausgesetzt, wo kein Fingerzeig auf die Natur des vorhandenen Giftes hinweist. In meinen Vorträgen über gerichtliche Chemie hat sich diese Anordnung des Stoffs vollkommen bewährt. Dass man dabei den Gedanken nicht aufkommen lassen solle, bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen seien Scheidungen verschiedener Gifte von einander die Regel, wurde im Texte oft genug hervorgehoben. Vermehrt ist die neue Ausgabe auch durch die Aufnahme einer grösseren Anzahl von Giften und durch Mittheilung neuer, zum Theil sehr wichtiger Reactionen.

Wie bei den vorigen Ausgaben habe ich festgehalten, nur das zu geben, was von mir erprobt worden ist, was sich mir als wirklich brauchbar für den Zweck gezeigt hat. Ich verwahre mich hiermit gegen die Anklage, es sei Dies oder Jenes, was über die Ausmittelung von Giften vorgebracht ist, mir unbekannt geblieben. Für alles das, was man vielleicht in dem Werkchen vermisst, kann ich den Grund sagen, weshalb ich es nicht aufgenommen. Selbst Helwigs Sublimationsverfahren erwähne ich nur hier; denn abgesehen davon, dass man bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen die Alkaloide wohl niemals so rein erhält, wie es für die Sublimation nothwendig ist, es hat mich das Verfahren auch bei einem reinen Alkaloide in Stich gelassen, wo ich es, wegen Mangels an anderen empfindlichen Reactionen, empfehlen wollte, nämlich bei dem Aconitin. Wir konnten in meinem Laboratorium das körnige Sublimat durch Einwirkung von Ammoniakflüssigkeit nicht in Krystalle verwandeln. Eine Operation, die weder mir, noch meinem sehr geübten Assistenten, noch Praktikanten gelang, glaubte ich nicht aufnehmen zu dürfen.

Mehr noch als in den früheren Ausgaben habe ich mich in der vorliegenden Ausgabe gehütet, Denen, welche nach dem Buche arbeiten, die Wahl unter verschiedenen Methoden zu überlassen. Wer es besser weiss, als ich, bedarf des Buches nicht, wer es nicht besser weiss, den bringt die Wahl in Verlegenheit. Veraltetes, wenn auch in früheren Zeiten sehr Brauchbares, ist beseitigt, oder in Anmerkungen verwiesen. Dass ich noch soviel Worte über die Unterscheidung von Arsenflecken und Antimonflecken gemacht, kann ich danach kaum entschuldigen.

Was die Mitwirkung meines Sohnes bei der Bearbeitung der neuen Ausgabe betrifft, so bestand diese darin, dass derselbe mit grossem Fleisse das Material zusammengestellt hat und dass er die Erfahrungen mitgetheilt hat, die von ihm im Laboratorio und bei seinen Vorträgen über gerichtliche Chemie gemacht worden sind. Die Sichtung des Materials ist mir anheimgegeben worden; man lege sie ihm nicht zur Last. Während des Druckes des Werkchens mussten noch ausserordentlich viele Versuche angestellt werden,

um diesen oder jenen Umstand aufzuklären. Sie sind mit unermüdlichem Eifer, theils von dem Assistenten an meinem sogenannten Laboratorio, dem Dr. Kubel, theils von dem Pharmaceuten Herbst ausgeführt worden und manche andere Praktikanten haben sich an denselben betheiligt. — Zu grossem Danke bin ich auch dem Verleger des Werkchens verpflichtet, dafür, dass er in Folge der noch während des Druckes angestellten Untersuchungen, zahlreiche nothwendige und oft schwierige Veränderungen im schon fertigen Satze zuliess.

Braunschweig, im Februar 1867.

Otto.

VORWORT ZUR VIERTEN AUFLAGE.

Die Herausgabe einer neuen Auflage dieses Werkchens war, da die vorige seit einiger Zeit im Buchhandel vergriffen war, nothwendig geworden. Ich wurde deshalb von meinem Vater aufgefordert, die dazu erforderlichen Nachträge zusammenzustellen. Nach dem im Anfange des Januar erfolgten Tode desselben musste ich mich der Herausgabe der neuen Auflage allein unterziehen. Eine völlige Umarbeitung des Werkes schien unnöthig zu sein, weil die Brauchbarkeit der in der vorigen Auflage empfohlenen Methoden durch wiederholtes Arbeiten mit denselben von Neuem erprobt war und weil in dem seit dem Erscheinen der vorigen Auflage verflossenen Zeitraume die Anzahl der auf dem Gebiete der gerichtlichen Chemie gemachten neuen Erfahrungen eine nur geringe ist. Von diesen habe ich, dem in der vorigen Auflage verfolgten Principe gemäss, nur das wirklich Brauchbare und auch dieses erst nach sorgfältiger eigener Prüfung berücksichtigt.

Die Anzahl der Alkaloïde glaubte ich um einige vermehren zu müssen, um dem Vorwurfe der Unvollständigkeit zu begegnen. Bei diesem Capitel sind namentlich die schönen Arbeiten von Dragendorff vielfach benutzt worden. Weshalb ich mich nicht dazu habe entschliessen können, an die Stelle des Extractionsverfahrens mit Aether und Amylalkohol das von Dragendorff empfohlene complicirtere Verfahren zu setzen, darüber habe ich mich Seite 128 und 129 der Nachträge ausgesprochen.

Das Neue, womit die vierte Auflage bereichert wurde, ist derselben in der Form von Nachträgen hinzugefügt.

Es mag erwähnt werden, dass die vorige Auflage des Werkchens vom Professor G. E. Strohl in Strassburg ins Französische übertragen worden ist.

Möge diese neue Auflage der Ausmittelung der Gifte dieselbe wohlwollende Aufnahme finden, als die vorigen.

Braunschweig, im Juni 1870.

Robert Otto.

VORWORT ZUR FÜNFTEN AUFLAGE.

Bei der Bearbeitung der vorliegenden Ausgabe der Ausmittelung der Gifte habe ich im Wesentlichen wiederum den Plan zu Grunde gelegt, welcher bei der Bearbeitung der früheren Ausgaben des Werkchens von meinem verstorbenen Vater nicht ohne Anerkennung befolgt worden ist. Wenn auch die neue Ausgabe nicht durch die Aufnahme einer grösseren Anzahl von Giften bereichert worden ist, so sind doch alle brauchbaren Erfahrungen, welche von mir und Anderen auf dem Gebiete der gerichtlichen Chemie seit dem Erscheinen der vorigen Ausgabe gemacht worden sind, für die neue verwerthet worden, so dass ich hoffe, dadurch das Werkchen wiederum auf den Höhepunkt der Wissenschaft gebracht zu haben.

Bei den Untersuchungen über die Ausmittelung der metallischen Gifte bin ich mit grossem Eifer durch Herrn Dr. Pauly unterstützt worden, was ich hiermit dankbar anerkenne; ebenso bin ich Herrn Beckurts verpflichtet für seine Mitwirkung bei Ausführung der Versuche über die organischen Gifte.

Zu grossem Dank fühle ich mich auch dem Verleger gegenüber verpflichtet, welcher es gestattete, dass zahlreiche und nicht immer leicht auszuführende Veränderungen, welche in Folge der noch während des Druckes angestellten Untersuchungen nothwendig wurden, im bereits fertigen Satze vorgenommen wurden.

Braunschweig, im Juni 1875.

Robert Otto.

INHALT.

	Seite
Einleitung	1
Die Untersuchung	8
Untersuchung auf Phosphor und Blausäure	11
Untersuchung auf Alkaloide	30
Untersuchung auf metallische Gifte	91
Die Dialyse in der gerichtlichen Chemie	155
Untersuchung auf Alkohol und Chloroform	158
Erkennung der Blutflecken	162
Nachträge	178

EINLEITUNG.

Die gerichtliche Chemie ist die analytische Chemie, angewandt zur Aufsuchung von Giften in gerichtlichen Fällen, also bei vermutheten oder erfolgten Vergiftungen, entweder Selbstvergiftungen (absichtlichen oder nicht absichtlichen), oder Vergiftungen Anderer.

Was Gegenstand der Untersuchung werden kann, lässt sich erschöpfend nicht angeben; die verschiedenartigsten Dinge können es sein. Am gewöhnlichsten sind es Speisen, Erbrochenes, Mageninhalt, Darminhalt; aber auch Blut, Harn, Organe, z. B. Leber, müssen nicht selten untersucht werden, um zu ermitteln, ob das Gift aus den ersten Wegen (Magen, Darmcanal) in das Blut übergegangen ist. In einem Falle entschied die Untersuchung eines Rostfleckens auf einem Ofen über Leben und Tod des Angeklagten. Reste von Substanzen, die zur Vergiftung dienten, kommen begreiflich ebenfalls vor. Sie finden sich namentlich fast immer bei Vergiftungen durch Verwechselung oder aus Unvorsichtigkeit, und bei Selbstvergiftungen, wenn kein Grund vorlag, diese zu verheimlichen. Aber auch bei Vergiftungen Anderer fehlen sie nicht häufig, ohngeachtet der Bemühungen, jede Spur des Giftes zu beseitigen und die Quelle desselben zu verstecken.

Ausser zur Aufsuchung von Giften wird der Chemiker auch benutzt, um zu entscheiden, ob Flecken auf Kleidern, Fussböden, Erde, Messern, Beilen u. s. w. Blutflecken sind oder nicht.

Kann der Chemiker die zu untersuchenden Substanzen nicht persönlich von dem Gerichte in Empfang nehmen, so erhält er sie versiegelt und gehörig bezeichnet in passenden Gefässen oder Behältern [1]).

[1]) Das Versiegeln und die Entfernung der Siegel muss vorsichtig ausgeführt werden. Husemann hat von einem Falle berichtet, wo bei der Untersuchung von Organtheilen Blei gefunden wurde und sich herausstellte, dass dasselbe durch die Mennige des Siegellacks den Objecten mitgetheilt war. Als Behälter wähle man Glas- oder Porzellangefässe. Irdene Gefässe sind nicht anwendbar oder nur dann, wenn ihre Glasur keine schädlichen Substanzen (Bleiglasur) enthält.

Der chemischen Untersuchung geht stets die genaue Besichtigung, eventuell Durchsuchung der Substanzen voran.

Sind verschiedenartige Dinge zur Untersuchung gegeben, so müssen sie einzeln untersucht werden, so z. B. die Speisen, das Erbrochene, der Magen- und Darm-Inhalt, Organe u. s. w. [1]).

Sind keine sicheren Andeutungen über die Natur des Gifts vorhanden, so muss die chemische Untersuchung so ausgeführt werden, dass sie zu allen Giften führt. Fingerzeige auf die Natur des Gifts sind zwar erwünscht, dürfen aber nicht eine vorgefasste Meinung erwecken. In manchen Fällen verlangt der Richter nur die Untersuchung auf ein specielles Gift, was natürlich die Untersuchung vereinfacht.

Die Untersuchung muss von dem damit beauftragten Chemiker allein ausgeführt werden und er muss alle vorkommenden Operationen überwachen. Die Gegenwart von Physicats-Aerzten, welche bisweilen verlangt wird, hat keinen Nutzen, ist sogar lästig und nachtheilig. Wer vermag mit gehöriger Ruhe zu arbeiten, wenn eine Person zugegen ist, die nur Langeweile haben kann und die deshalb gespannt das Resultat herbeisehnt!

Niemandem, resp. keinem Unbefugten, darf der Zutritt in das Untersuchungslocal gestattet werden, besonders nicht, wenn der Chemiker sich nicht darin befindet. Beim Verlassen muss das Local verschlossen und versiegelt werden. Man muss die Gewissheit haben, dass das Local während der Abwesenheit des Chemikers anderen Personen unzugänglich war.

Die bei der Untersuchung zu benutzenden Utensilien und Apparate, eben so die Materialien und Reagentien, müssen vollkommen rein sein,

---

[1]) Sie müssen dann, selbstverständlich, auch abgesondert dem Chemiker zur Untersuchung übergeben werden. Es ist hier neuerdings wiederholt vorgekommen, dass die obducirenden Aerzte die verschiedenartigsten Leichentheile dem Chemiker in einem Gefässe zur Untersuchung haben zustellen lassen. In Hinblick auf solche Thatsachen sollte man die Gegenwart des chemischen Experten bei der Section fast für erforderlich halten. In Preussen ist durch ein besonderes Regulativ (vom 15. Nov. 1858) festgesetzt worden, wie bei der Entnahme der zu untersuchenden Theile zu verfahren ist, und in welcher Weise dieselben von einander zu sondern sind. Der betreffende §. 15 des Regulativs lautet: Bei vorhandenem Verdacht einer Vergiftung müssen um den unteren Theil der Speiseröhre und etwa den mittleren Theil des Dünndarmes doppelte Ligaturen gelegt und Speiseröhre und Dünndarm zwischen den Ligaturen durchschnitten werden. Hierauf wird der Magen mit dem oberen Theile des Dünndarmes aus der Bauchhöhle genommen, nach vorgängiger anatomischer Untersuchung in ein reines Gefäss von Porzellan oder Glas gethan und den Gerichtspersonen zur weiteren Veranlassung übergeben. In dasselbe Gefäss ist auch die Speiseröhre, nachdem sie nahe am Halse unterbunden und über den Ligaturen durchschnitten worden nach vorgängiger anatomischer Untersuchung zu legen. Endlich sind auch andere Substanzen und Organtheile, wie Blut, Harn, Stücke der Leber, Milz u. s. w. aus der Leiche zu entnehmen und den Gerichtspersonen zur weiteren Veranlassung zu übergeben, wenn die Spuren des Giftes in diesen Substanzen erwartet werden können.

oder doch die für den Zweck erforderliche Reinheit besitzen. Dass alle Utensilien neu seien, wie es von Manchen verlangt wird, ist nicht nöthig; warum soll man nicht einen schon gebrauchten, aber sorgfältig gereinigten Glastrichter benutzen! Die Gefässe müssen von dem Chemiker selbst gereinigt werden.

Der Gang der Untersuchung wird Schritt für Schritt notirt, schliesslich in die passende Form gebracht. Nie lasse man sich verleiten, nach erlangtem Resultate etwas zur Ergänzung oder Ausschmückung hinzuzufügen. Dass bestätigende Versuche, wenn sie möglich, sogar geboten sind, versteht sich von selbst.

Die Beschreibung der äusseren Eigenschaften der Substanzen muss in dem Berichte der Art sein, dass sie dem Leser ein klares Bild giebt. Die Beschreibung des chemischen Ganges ist um so vorzüglicher, je übersichtlicher sie ist. Es genügt keineswegs, zu sagen, es sei dies oder jenes Gift, in dieser oder jener Quantität gefunden worden, oder man habe kein Gift gefunden, die Untersuchung muss in allen Einzelheiten der Kritik vorgelegt werden.

Der positive Ausfall einer mit Berücksichtigung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln nach den Regeln der Wissenschaft angestellten Untersuchung ist unantastbar, der negativo Ausfall schliesst, da die Empfindlichkeit der chemischen Reactionen keine unbegrenzte ist, die Möglichkeit nicht aus, dass das eine oder andere Gift vorhanden, aber wegen der Unzulänglichkeit der zu Gebote stehenden Methoden nicht nachweisbar ist. Man hüte sich deshalb in einem solchen Falle, die Abwesenheit eines Giftes zu behaupten, sage vielmehr nur, dass es mit Hülfe der zur Zeit bekannten Untersuchungsmethoden nicht nachweisbar sei.

Die gegen das Einschleppen von Giften während der Untersuchung getroffenen Vorsichtsmaassregeln müssen in dem Berichte ebenfalls speciell namhaft gemacht werden; allgemeine Redensarten reichen nicht aus. Es ist anzuführen, dass Siegel und Bindfaden unverletzt waren, dass kein Unbefugter in das Untersuchungslocal kam und kommen konnte; es ist zu sagen, wie man sich von der Reinheit der Materialien und Reagentien überzeugt hat, oder wie man deren Reinigung bewerkstelligte.

Der Vertheidiger eines Angeklagten darf, im Falle Gift gefunden wurde, keinen Anhaltspunkt haben, das Resultat der Untersuchung in irgend einer Weise anzufechten. Wird die Versäumniss einer Vorsichtsmaassregel nachgewiesen, so ist die Untersuchung nichts werth. Dass man keine Vorsichtsmaassregel versäumt und mit der äussersten Sorgfalt arbeitet, dazu drängt auch schon das Gewissen.

Kann es geschehen, und in der Regel ist es der Fall, so fügt man dem Berichte Beweismittel (*Corpora delicti*) bei, Präparate, an denen der Richter das Vorhandensein und die Natur des Gifts zu erkennen im Stande ist. Die Wahl der Präparate muss dem Tacte des Chemikers überlassen bleiben. Ist z. B. Quecksilber gefunden worden, so wird man

dieses zweckmässiger in metallischem Zustande, als in Form von Verbindungen z. B. als schwarzes Schwefelquecksilber dem Berichte beifügen, weil das Metall dem Richter bekannter ist, als die Schwefelverbindung. Aus demselben Grunde wird man das Kupfer als Metall und nicht als Kupferoxyd dem Gerichte einschicken. Bei einer Vergiftung mit Blausäure empfiehlt es sich nicht, das blausäurehaltige Destillat, welches man dargestellt hat, als *Corpus delicti* einzureichen. Bei der Flüchtigkeit und leichten Zersetzbarkeit dieser Säure ist es vorzuziehen, dieselbe in eine haltbare Verbindung, z. B. in Cyansilber oder Berlinerblau überzuführen und diese als Beweismittel dienen zu lassen. Erscheint es angemessen, so kann man jeden Augenblick, selbst *in foro*, aus den erwähnten Verbindungen die Blausäure mit ihren charakteristischen Eigenschaften regeneriren. Auch die Menge des Gifts bestimmt man, wenn möglich, der Richter legt grosses Gewicht auf diese Bestimmung.

Zu erwägen, ob aufgefundenes Gift auf andere Weise, als zum Zwecke des Giftmords, in die untersuchten Substanzen gekommen sein könne, überlässt der Chemiker dem Richter und Vertheidiger. Nur wenn Fragen in dieser Beziehung an ihn gestellt sind, hat er sich sachverständig darüber zu äussern. Ueberhaupt hüte sich der Chemiker, mehr zu sagen, als er gefragt ist; er halte sich streng an die gestellten Fragen, beantworte diese aber entscheidend, wenn irgend möglich. Fällt ihm etwas auf, was für die Sache von Bedeutung ist, oder ihm so scheint, so muss er es natürlich kundgeben, auch wenn es ausserhalb der Fragen liegt.

Einige Beispiele werden beweisen, dass giftige Substanzen in den Körper, in Speisen u. s. w. kommen können, ohne dass Vergiftung stattfand. In Steyermark giebt es sogenannte Arsenikesser, welche regelmässig weissen Arsenik nehmen, zu dem Zwecke, gesund und stark zu bleiben und sich vor Krankheiten zu schützen. Nach anhaltendem Gebrauche von Quecksilberpräparaten soll sich Quecksilber in vielen Theilen des Körpers finden. Antimon kann durch ein Brechmittel mit Brechweinstein in den Körper und in Erbrochenes kommen. Kupfer und Zinn sind sehr verbreitet; wir essen Kupfer täglich im Brote und in verzinnten Gefässen gekochte Speisen werden zinnhaltig.

Ein falscher Schluss, oder gar eine ungerechte Verurtheilung, aus dieser Ursache, sind nicht denkbar. Hat der gerichtliche Chemiker Antimon gefunden, so wird sicher nachgeforscht, ob es nicht von einem Brechmittel herrühre, das bei vermutheter Vergiftung gegeben wurde. Aus Spuren von Kupfer, Zinn, Blei, die in Speisen oder im Mageninhalte u. s. w. nachgewiesen sind, wird niemals ein Schluss auf Vergiftung mit Präparaten dieser Metalle gemacht werden. Auch berücksichtige man, das bei einer gerichtlichen Untersuchung das Aufgefundenwerden des Gifts nicht allein in Betracht kommt. Die chemische Untersuchung wird verlangt, wenn hinreichende Anzeichen einer Vergiftung vorliegen. Das gefundene Gift, in Gemeinschaft mit anderen beschwerenden Umständen, bedingen das verdammende Urtheil, wenn es sich um das Verbrechen

des Giftmords handelt. Die Summe aller Indicien entscheidet. Niemand wird bestreiten, dass auf irgend eine zufällige Weise Arsenik auf einen Ofen kommen könne; in meiner Wohnung wird z. B. das Schälchen mit arsenikalischem Fliegengifte sehr gewöhnlich auf den Ofen gestellt. Wenn aber Arsenik auf einem Ofen gefunden wird, auf welchem ein mit einem Tranke gefülltes Glas zersprang, das ein des Giftmords auf das Dringendste verdächtiges Individuum auf den Ofen stellte, so wird Niemand zweifeln, dass der Arsenik von dem Tranke herrühre [1]). Mit den

---

[1]) So in dem Dombrowsky'schen Vergiftungs-Processe, einer *cause célèbre*, welche, irre ich nicht, im Jahre 1854 vor dem Schwurgerichte in Wolfenbüttel verhandelt wurde, und in den neuen Pitaval aufgenommen ist. Es war durch die gerichtliche Untersuchung bis zur moralischen Gewissheit erwiesen, dass Dombrowsky seiner Frau am Montage fein zerriebenen Fliegenstein auf Leberwurst und Brot gegeben hatte; die Frau hatte die vergiftete Speise ausgebrochen, war heftig erkrankt, von dem Arzte als am Magen leidend behandelt und am Freitage als Reconvalescentin entlassen worden. Am Sonnabende starb die Frau; in dem Magen wurden beträchtliche Mengen Fliegenstein gefunden und in den Taschen von Dombrowsky's Schlafrocke fanden sich Spuren desselben feingepulverten Fliegensteins. Unmöglich konnte aber das in dem Körper gefundene Gift von dem am Montage gegebenen Gifte herrühren, seit dem Montage in dem Körper geblieben sein. Die Frau musste in der Nacht vom Freitage zum Sonnabende nochmals Arsenik erhalten haben. Sie hatte in dieser Nacht, auf Vorschrift des Arztes, als Getränk Sagoschleim mit Rothwein genossen; der Mann hatte den Trank bereitet, ihn von der Krankenwärterin versuchen lassen und dann im Nebenzimmer in ein Trinkglas gegossen. Die Krankenwärterin deponirte, dass das Getränk von der Frau, nachdem sie davon genossen, zurückgewiesen worden sei, weil es ihr Brennen verursache, dass deshalb das Glas nicht geleert worden. Am anderen Morgen habe Dombrowsky der Frau dringend empfohlen, den Rest des schönen Tranks zu nehmen, und da derselbe kalt geworden, habe er das Glas auf den geheizten Ofen gestellt. Das Glas sei aber zersprungen und der Ofen von Dombrowsky mit Papier ausgewischt worden. Während der Verhandlungen vor den Geschworenen beantragte der Vertheidiger des Dombrowsky die Untersuchung der Stelle des Ofens, wo das Glas zersprungen. Er hatte nämlich Dombrowsky darauf aufmerksam gemacht, es sei von der grössten Wichtigkeit, darzuthun, dass der von ihm zubereitete Sagoschleim kein Arsen enthalten habe, und gefragt, ob er die Untersuchung der Stelle des Ofens beantragen solle. Werde kein Arsen gefunden, so werde dies ausserordentlich zu seinem Gunsten reden, werde aber Arsen gefunden, so werde ihn die Untersuchung um den Hals bringen. Dombrowsky gab seine Zustimmung zu der Untersuchung, entweder weil er meinte, dass er den Ofen genügend abgewischt habe, oder weil er nicht glaubte, dass sich Arsen auf dem Ofen, der geheizt worden, nach einem Vierteljahre noch werde erkennen lassen. Der Präsident des Gerichtshofes richtete nun an die chemischen Sachverständigen die Frage, ob sich möglicherweise unter den obgewalteten Verhältnissen auf dem Ofen noch könne Arsen auffinden lassen. Drei Sachverständige verneinten die Frage; nur auf die höchst entschiedene Versicherung von J. Otto, welcher als Mitglied des Ober-Sanitäts-Collegiums zu den Verhandlungen hinzugezogen war, dass, wenn der fragliche Trank Arsen enthalten habe, die Chemie dasselbe auf dem Ofen nachweisen werde, verfügte der Gerichtshof die Untersuchung. Die Sachverständigen wurden nun von dem Untersuchungsrichter in das Dombrowsky'sche Haus geführt. Es zeigte sich auf dem untersten Kasten des eisernen Ofens ein Rostflecken, und es gelang

Blutflecken verhält es sich eben so; der Chemiker wird nur dann gefragt werden, ob Flecken auf den Kleidern eines Angeschuldigten Blutflecken sind, wenn andere Indicien darauf hinweisen, dass dieser der Mörder ist und nur in diesem Falle kann der Ausspruch, dass die Flecken Blutflecken sind, Gewicht haben.

Gerichtlich-chemische Untersuchungen sollten nur anerkannt tüchtigen Chemikern und Apothekern anvertraut werden. Das Wissen genügt hier durchaus nicht allein, das Können, die zweckmässige Art und Weise der Ausführung der Operationen, muss hinzukommen. Es hat viel für sich, dass in manchen Ländern besondere Chemiker und Apotheker zu diesen Untersuchungen verwandt werden. Bei dem jetzt so raschen Verkehre geht dies recht wohl; selbst im Sommer lassen sich Substanzen, die leicht in Fäulniss übergehen, haltbar versenden, wenn man in die Gefässe, in die sie gebracht sind, etwas Aether giebt und die Gefässe mit Blase oder Pergamentpapier verbindet, oder mittelst eingeschliffener Stöpsel verschliessbare Gefässe anwendet [1]). In Apotheken, wo man nicht weiss, ob jemals eine gerichtliche Untersuchung vorkommt, werden

---

J. Otto sehr leicht, mittelst eines Messers etwa eine halbe Messerspitze voll Rost abzukratzen und mittelst eines Federbartes auf ein Stück Papier zu fegen. Der Rost wurde mit Kalilauge ausgekocht, die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert und in einen kleinen Apparat von Marsh gebracht. Es wurden so schöne Arsenflecken erhalten, dass dem Gerichtshofe und den Geschworenen gesagt werden konnte, dass niemals Arsen mit grösserer Sicherheit nachgewiesen worden sei, und dass niemals Arsen mit grösserer Sicherheit werde nachgewiesen werden. Die Chemie hatte also in der langen Kette von Indicien das einzige noch fehlende Glied ergänzt und der ganze Verlauf der Vergiftung stand nunmehr klar vor den Augen. Die Geschworenen sprachen das Schuldig über Dombrowsky aus, ohngeachtet die Frage des Gerichtshofs: Ist nach den Grundsätzen der Chemie zu ermitteln, wie lange das in der fraglichen Ofenröhre vorgefundene Arsenik bereits darin befindlich gewesen? Eventuell: Kann dasselbe nicht schon lange vor dem 15. April dieses Jahres (Nacht vom Freitage zum Sonnabende; siehe oben) dahinein gekommen sein? von den chemischen Sachverständigen wie folgt beantwortet wurde: Nach den Grundsätzen der Chemie ist nicht zu ermitteln, wie lange das in der fraglichen Ofenröhre vorgefundene Arsenik bereits darin befindlich gewesen ist.

J. Otto hat im Winter 0·15 g Fliegenstein, mit Wasser zerrieben, auf die obere Platte des unteren eisernen Kastens eines Ofens im Arbeitszimmer seines Laboratoriums giessen lassen, dann nach länger als zwei Monaten, während welcher der Ofen täglich und oft äusserst stark geheizt wurde, den Rost abkratzen und untersuchen lassen; und das Arsen wurde ebenfalls sogleich gefunden.

[1]) Stark wirkende Agentien, wie Carbolsäure, Chlorkalk, Chlorwasser u. a. m. dürfen nie angewandt werden. Auch Weingeist nur dann, wenn die Möglichkeit einer Alkoholvergiftung ausgeschlossen ist und auch auf Phosphor — dessen Nachweis durch grössere Mengen Alkohol erschwert wird — nicht geprüft werden soll.

die dazu erforderlichen Apparate, Utensilien, Reagentien selten vorhanden sein [1]).

---

[1]) Man hat neuerdings die Frage, wem am zweckmässigsten gerichtlich-chemische Untersuchungen anzuvertrauen seien, lebhaft discutirt. Es kann Jemand ein ausgezeichneter Chemiker sein und doch nicht die zu derartigen Untersuchungen nöthige Befähigung besitzen. Es sind mir Fälle bekannt, wo namhafte Chemiker in richtiger Selbsterkenntniss die Annahme gerichtlich-chemischer Untersuchungen verweigert haben. Der Gerichtschemiker muss nicht nur mit den allgemeinen Methoden der analytischen Chemie und den besonderen der chemischen Toxicologie vertraut sein, er muss auch eine gewisse Summe von botanischen und pharmacognostischen Kenntnissen und Uebung in der Handhabung des Mikroskops besitzen. Bei dem Bildungsgange, welchen der reine Chemiker heut zu Tage in der Regel durchmacht, werden sich bei diesem diese Kenntnisse und Fertigkeiten nur selten vorfinden, während der Apotheker schon in Anbetracht der Forderungen, welche bei der sogenannten Staatsprüfung an ihn gestellt werden, darauf hingewiesen ist, in seiner Praxis und seiner Studienzeit der Sache näher zu treten. Ich will nicht behaupten, dass jeder Apotheker, welcher die Staatsprüfung bestanden hat, zur Uebernahme gerichtlich-chemischer Untersuchungen befähigt ist, aber er wird dazu durchschnittlich befähigter sein, wie der reine Chemiker und sich deshalb eher wie dieser durch weiteres Studium und weitere Uebung zu den an ihn als Gerichtschemiker herantretenden Aufgaben befähigt machen können. Thatsächlich sind die Gerichtschemiker und die Docenten der gerichtlichen Chemie überwiegend Apotheker oder aus dem Apothekerstande hervorgegangene Chemiker. Ich würde es für das Zweckmässigste halten, in allen Ländern besondere Chemiker oder Apotheker als ständige Gerichtschemiker anzustellen und diese zu verpflichten, alle in das Gebiet einschlagenden Arbeiten *ex officio* zu übernehmen. Diesen könnten dann zugleich, wie Polleck vorgeschlagen hat, die im Interesse der Sanitäts-Polizei und der öffentlichen Gesundheitspflege erforderlichen chemischen Untersuchungen und Gutachten zugewiesen werden. Durch die Anstellung solcher Chemiker würde auch etwaigen Missgriffen von Seiten der Gerichte in Bezug auf die Wahl von zu derartigen Untersuchungen geeigneten Persönlichkeiten am sichersten vorgebeugt werden. Selbstverständlich müsste der Anstellung als Gerichtschemiker der Nachweis der Befähigung vorhergehen. Wir haben im Herzogthum Braunschweig stets eine nicht geringe Anzahl von Apothekern gehabt, welche zu solchen Arbeiten vollkommen qualificirt gewesen sind. Ich selbst darf dieselben nicht ausführen, weil die Medicinalbehörde, deren Mitglied ich bin, das Obergutachten abzugeben hat. In Frankreich werden jedesmal zwei Toxicologen mit der Ausführung der Untersuchung beauftragt, auch in Oesterreich soll nach der neuesten Strafprocess-Ordnung die Untersuchung durch zwei Chemiker vorgenommen werden. Man beabsichtigt durch diese Bestimmungen eine gegenseitige Controle der Experten und glaubt dadurch eine grössere Zuverlässigkeit in den gewonnenen Resultaten herbeizuführen.

DIE UNTERSUCHUNG.

Der chemischen Untersuchung, mit welcher sofort nach der Uebergabe der Objecte begonnen werden muss, geht, wie gesagt, die genaue Besichtigung, eventuell Durchsuchung voran. Bei Speisen giebt man an, woraus sie bestehen; bei Mageninhalt, Darminhalt, Erbrochenem, was sich darin erkennen lässt. Alles Auffallende, Fremdartige, ist besonders zu berücksichtigen, eventuell auszulesen. Wird z. B. in einem Mageninhalte Stechapfelsamen gefunden, so ist schon damit die Vergiftung durch diesen Samen constatirt. Geruch, Reaction sind zu beachten. Der Geruch der Blausäure, der sogenannte Bittermandelgeruch, ist sehr charakteristisch, nicht minder der Geruch des Phosphors. Alkohol (von geistigen Getränken) und Chloroform geben sich meistens auch durch den Geruch zu erkennen. Phosphorhaltige Massen leuchten im Dunkeln, wenn sie sauer reagiren, gelinde erwärmt und geschüttelt oder gerührt werden. Ammoniak hindert das Leuchten, es zeigt sich also nicht in Massen, welche durch Fäulniss ammoniakalisch geworden sind. Ein Zusatz von Weinsäure, bis zur sauren Reaction, ruft das Leuchten wieder hervor.

Hat man Speisen, Contenta (Mageninhalt), Erbrochenes nur auf Arsen zu untersuchen, so mache man zunächst den folgenden Versuch. Man verdünne die fraglichen Massen in einem geräumigen Becherglase mit destillirtem Wasser zu einem dünnen Breie, und rühre diesen mit einem Glasstabe mässig aber anhaltend um. Vorhandene Körnchen von weissem Arsenik senken sich dann zu Boden; man erkennt sie leicht am Rande des in der Mitte erhabenen Bodens des Glases. Da nämlich der in den Handel kommende gepulverte weisse Arsenik stets gröberes Pulver enthält, das sehr schwierig löslich ist, so finden sich bei Vergiftungen mit demselben fast stets solche Körnchen. Sie werden mit einer Pincette herausgeholt, nachdem man das Darüberstehende abgegossen, resp. vorsichtig abgeschlämmt hat.

Auch Fliegenstein (metallisches Arsen), der dem Publicum so leicht zugänglich ist und wegen seines Gehalts an arseniger Säure zu Vergiftungen dienen kann und gedient hat, wird hierbei erkannt. Die kleinen schwarzen oder braunschwarzen glänzenden Flittern oder Körner desselben senken sich leicht zu Boden.

Auf welche Weise constatirt wird, dass die so erhaltenen weissen oder dunklen Körnchen weisser Arsenik oder Fliegenstein sind, davon wird bei der Untersuchung auf metallische Gifte, speciell auf Arsen, die Rede sein.

In dem Falle, wo die Untersuchung von Speisen, Contentis u. dergl. nicht auf Arsen allein zu richten ist, wo die Frage auf Gifte im Allgemeinen, nicht auf ein specielles Gift gestellt wurde, stösst man nach der Untersuchung auf Phosphor und Blausäure auf vorhandene Körnchen von weissem Arsenik oder Fliegenstein, wie sich später ergeben wird.

Es ist ein sehr glücklicher Umstand, dass bei einer gerichtlich-chemischen Untersuchung mit grosser Leichtigkeit ein Weg eingeschlagen werden kann, welcher zu allen Giften führt. Er muss natürlich eingeschlagen werden, wenn nicht die Untersuchung auf ein specielles Gift gefordert ist. Man untersucht zuerst auf Phosphor und Blausäure (Alkohol und Chloroform), hierauf auf giftige Alkaloide, schliesslich auf metallische Gifte [1]). Bei der Untersuchung auf Phosphor und Blausäure (Alkohol und Chloroform) kommt nichts in die zu untersuchenden Massen, was die Untersuchung auf Alkaloide beeinträchtigt, und bei der Untersuchung auf Alkaloide nichts, was für die Untersuchung auf metallische Gifte störend ist. Wie sich die Untersuchung abkürzt, wenn sie auf ein specielles Gift gerichtet werden soll, ergiebt sich von selbst.

Kann es irgend geschehen, so verwendet man nicht die ganze Menge der gegebenen Substanz zur Untersuchung, sondern nur einen Theil derselben, etwa ein Drittel. Den Rest stellt man zurück, um eine fernere Untersuchung nicht unmöglich zu machen, welche stattfinden muss, wenn die erste Untersuchung verunglücken sollte oder wenn man glaubt annehmen zu müssen, dass durch diese die Qualität des Giftes nicht hinreichend genau festgestellt sei. Nimmt man zu der zweiten Untersuchung die Hälfte des zurückgestellten Restes, so bleibt noch ein letztes Drittel zu einer etwaigen Nachuntersuchung für die Behörde übrig, welche das Obergutachten abzugeben hat. In den meisten Fällen beschränkt sich allerdings die Superrevision auf die Durchsicht des Gutachtens und die Prüfung der demselben beigegebenen *Corpora delicti*, aber es kann doch auch der Behörde eine völlig neue Prüfung der Gegenstände erforderlich erscheinen. Hat man bei der Untersuchung leicht zersetzbare Stoffe, z. B. organische Stoffe, Alkaloide, gefunden, so hat der Expert der Zersetzung derselben in dem zur Superrevision zurückgestellten Antheile möglichst vorzubeu-

[1]) Wer Arsen, Antimon und Zinn nicht den Metallen zuzählt, der wird, begreiflich, sagen: schliesslich auf Arsen, Antimon, Zinn und metallische Gifte.

gen. Die Wahl der dazu erforderlichen Mittel muss dem Tacte des Experten überlassen bleiben. Man bewahre die Objecte an einem möglichst kühlen Orte, am besten in einem Eiskeller auf. Zur Conservirung alkaloidischer Körper verwende man Alkohol. Sind flüchtige Stoffe, wie Alkohol, Blausäure, Phosphor, Chloroform aufgefunden worden, so wird am zweckmässigsten die für die Superrevision bestimmte Substanz, wie unten gelehrt werden wird, destillirt, das Destillat in Röhren eingeschmolzen und nebst dem Destillationsrückstande der controlirenden Behörde übergeben (Dragendorff). Ehe man das Object theilt, bestimmt man sein Gesammtgewicht und führt, wenn nöthig, eine möglichst gleichmässige Mischung in demselben herbei. Bisweilen ist es auch möglich und zulässig, die Substanz für die Untersuchung auf verschiedene Gifte zu theilen.

Die kleinste Menge von Gift mit der grössten Gewissheit nachzuweisen, danach muss die gerichtliche Chemie streben [1]). Für manche Gifte haben wir schon sehr empfindliche und charakteristische Erkennungsmittel, für andere fehlen solche noch. Die charakteristischen Reactionen muss man, begreiflich, zuerst hervorzurufen suchen, ist aber Material hinreichend vorhanden, so begnüge man sich mit diesen nicht. Das Motto: *Dum res permittunt circumstantes, superflua, si placet, non nocent, quum unum alterum firmet, sed plerumque pauca, rite sclecta, scopo sufficiunt* (Torbern Bergmann), ist hier ganz am Platze.

Gegenversuche zu machen, versäume man nie; sie geben zu erkennen, ob man zweckentsprechend gearbeitet habe. Es gewährt in manchen Fällen grosse Beruhigung, neben der Untersuchung, die Untersuchung einer nicht vergifteten ähnlichen Substanz parallel gehen zu lassen, unter Anwendung derselben Materialien, Reagentien u. s. w.

---

[1]) Im praktischen Theile der Apothekerprüfung kommt bekanntlich eine gerichtlich-chemische Untersuchung vor. Deshalb sollten die studirenden Apotheker in der Anstellung solcher Untersuchungen möglichst geübt werden, was nicht überall der Fall zu sein scheint. Im Allgemeinen werden die Pharmaceuten in den unter der Leitung reiner Chemiker stehenden Laboratorien nicht zweckentsprechend ausgebildet. Ich halte es mit Reichart für ein Bedürfniss, dass für die Ausbildung der Pharmaceuten besondere, von Professoren der Pharmacie zu leitende Laboratorien eingerichtet werden.

Untersuchung auf Phosphor und Blausäure.

Seitdem phosphorhaltiger Mehlbrei und phosphorhaltige Pillen ausgedehnte Anwendung erleiden zum Vertilgen von Ratten und Mäusen, und Streichzündhölzer allgemein im Gebrauch sind, kommen Vergiftungen mit Phosphor nicht selten vor. Dass die Vergiftung Anderer mit phosphorhaltigen Massen kaum je gelingen wird, muss Jedem klar sein, der den auffallenden widerwärtigen Geruch kennt, welchen der Phosphor den Speisen und Getränken ertheilt. Mir sind mehrere Fälle bekannt geworden, wo man versucht hatte, Phosphorbrei und die Masse von Reibzündhölzchen zum Giftmorde zu benutzen; der Geruch des vergifteten Caffees und der vergifteten Speisen riethen von dem Genusse ab. Das Streben der Medicinalpolizei, den weissen Arsenik als Rattengift durch Phosphorbrei zu verdrängen, erscheint völlig gerechtfertigt.

Die Blausäure ist dem Publicum zu schwierig zugänglich, als dass sie häufig zu Vergiftungen benutzt werden könnte. Vergiftungen Anderer durch Blausäure sind überdem nicht wohl ausführbar, wegen ihres starken Bittermandelgeruchs. Die Blausäure ist aber das Gift, was am gewöhnlichsten denen, die mit der Chemie vertraut sind, zu Selbstvergiftungen dient. Wie mancher alte Apothekergehülfe, den die Hoffnung auf bessere Zeiten verliess, hat seinem Leben damit ein Ende gemacht. Bei der jetzt so häufigen technischen Verwendung des Cyankaliums können Vergiftungen mit diesem, wie die Blausäure wirkenden Salze, vorkommen, und die Verwechselung des Cyaneisenkaliums (Blutlaugensalzes) mit Cyankalium hat auch schon Vergiftung veranlasst.

Blausäure ist ein Bestandtheil von mehreren officinellen Präparaten: des Bittermandelwassers (*Aqua Amygdalarum amararum*), des Kirschlorbeerwassers (*Aqua Lauro cerasi*), des Kirschwassers (*Aqua Cerasorum*) sowie des ätherischen Bittermandelöls (*Oleum Amygdalarum amararum*).

In blausäurehaltigen Massen (Mageninhalt) giebt sich die Blausäure durch den Geruch nur zu erkennen, wenn sie in nicht zu geringer Menge vorhanden ist und wenn nicht gleichzeitig andere stark riechende Sub-

stanzen zugegen sind. Phosphorhaltige Massen zeigen den widrigen Phosphorgeruch, auch wenn sie nur wenig Phosphor enthalten. Ich hebe nochmals hervor, dass sie nur dann beim Erwärmen und Bewegen leuchten, wenn sie sauer reagiren (Seite 8).

Zu einer vorläufigen Prüfung auf Phosphor kann die Wirkung, welche Phosphordampf auf salpetersaures Silber ausübt, wobei dieses in schwarzes Phosphorsilber umgewandelt wird — es entsteht auch Phosphorsäure und metallisches Silber — recht gut benutzt werden. Zu dem Zwecke bringt man die zu untersuchende Masse in einen Kolben und befestigt in der Mündung des Kolbens, mittelst eines Korkes, zwei Papierstreifen, von denen der eine mit Silbersalzlösung, der andere mit Bleisalzlösung (am besten alkalischer) getränkt oder bestrichen ist. Wird der mit Silbersalzlösung imprägnirte Streifen nicht geschwärzt, wenn man den Kolben (im Dunkeln) gelinde erwärmt, so ist in der Masse sicher kein freier Phosphor vorhanden; wird er geschwärzt, so kann freier Phosphor vorhanden sein, die Schwärzung aber auch von Schwefelwasserstoff oder anderen reducirend auf das Silbersalz einwirkenden Gasen herrühren. Ob ersteres der Fall ist, zeigt der mit Bleisalz imprägnirte Streifen, der dann ebenfalls geschwärzt ist (Scheerer [1]).

Zur vorläufigen Prüfung auf Blausäure eignet sich vortrefflich die Reaction, welche Blausäure auf Guajakharz bei Gegenwart von Kupfervitriol hervorbringt. Ein mit einer ganz verdünnten wässerigen Lösung dieses Salzes benetzter Streifen von Guajakharzpapier [2]) wird in einer blausäurehaltigen Atmosphäre auch wenn diese nur minimale Mengen von Blausäure enthält, fast momentan gebläut. Man bringt, wie bei der vorläufigen Prüfung auf Phosphor, die zu untersuchende Masse in einen Kolben, säuert dieselbe mit Weinsäure schwach an, befestigt in der Mündung des Kolbens mittelst eines Korkes einen mit der Kupfersalzlösung befeuchteten Guajakpapierstreifen und erwärmt ganz gelinde (auf 40 bis 50° C.) Wird der Papierstreifen nicht gebläut, so kann man daraus mit Sicherheit die Abwesenheit von freier Blausäure folgern. Da aber auch Ammoniak, flüchtige Ammoniakverbindungen, Salzsäure und zahlreiche andere gasförmige Körper das Guajakkupfersulfatpapier bläuen, so ist aus dem Eintritt der Reaction nur auf die Möglichkeit des Vorhandenseins von Blausäure zu

---

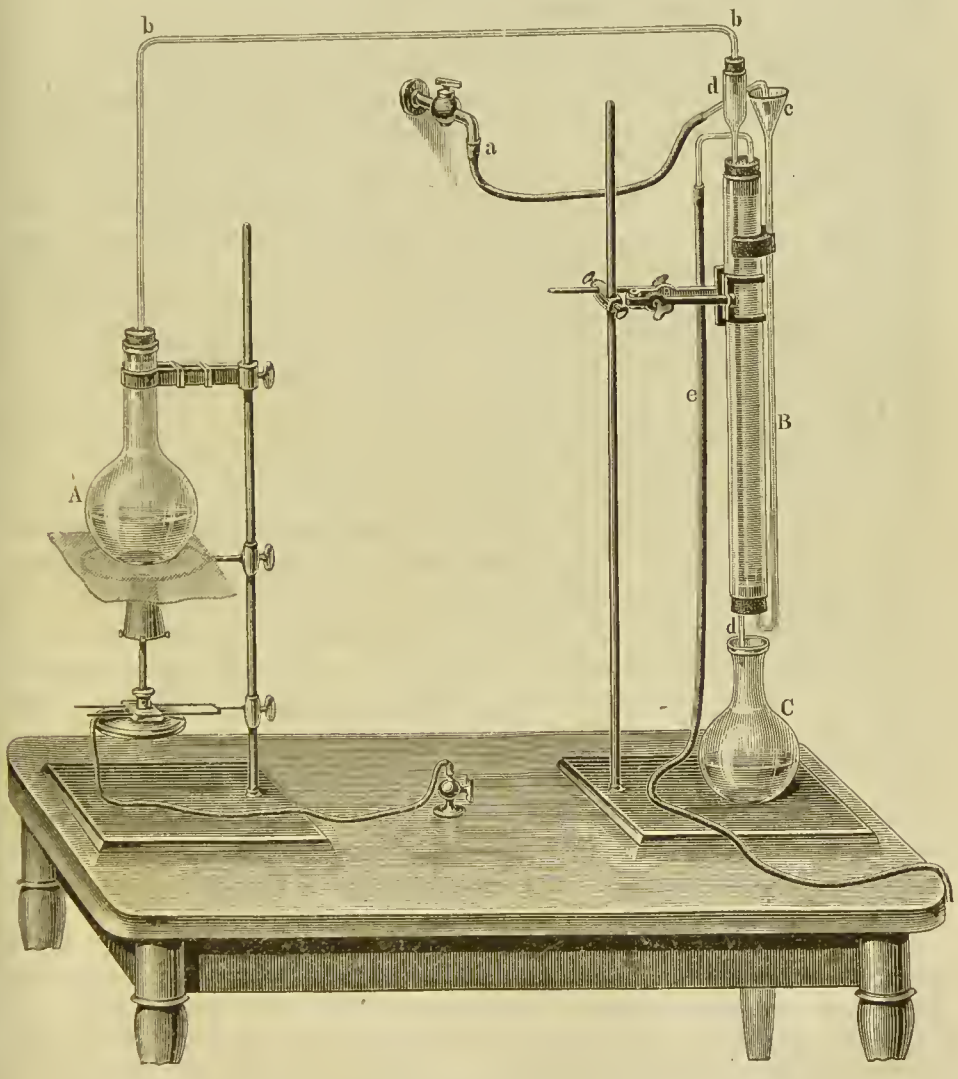
[1]) Ich habe in einem Falle, wo sich mehrere Streichzündhölzchen in einem Theeaufgusse befanden, weder ein Leuchten bemerken können, noch bestimmt sagen können, dass der Aufguss den Geruch nach Phosphor zeige, — der Aufguss war nämlich in Gährung übergegangen und der Phosphorgeruch wurde durch eine grosse Menge Zimmtstangen verdeckt —, aber das mit Silberlösung bestrichene Papier gab in wenigen Minuten die Reaction.

[2]) Das Guajakharzpapier wird aus frisch bereiteter Guajaktinctur unmittelbar vor dem Gebrauche angefertigt. Ueber die Bereitung der Tinctur siehe unter Blut. Nach dem Verdunsten des Weingeistes benetzt man das Papier mit einer Lösung von 1 Thl. Kupfervitriol in 2000 Thln. Wasser.

schliessen, keineswegs bestimmt zu folgern, dass Blausäure vorhanden ist (Pagenstecher, Schönbein).

Mögen sich Phosphor und Blausäure durch den Geruch und die vorläufigen Prüfungen [1]) verrathen haben oder nicht, man operirt nun auf folgende Weise. Man giebt die zu untersuchende Masse, verdünnt mit Wasser, wenn es erforderlich, und wenn dieses nicht schon geschehen sein sollte, etwas sauer gemacht mit Weinsäure [2]), in den kleinen Kolben *A* des Fig. 1 abgebildeten Apparats. Mittelst eines durchbohrten Korkes be-

Fig. 1.



[1]) Man hüte sich, bei diesen die Objecte durch Kupfer beziehungsweise Silber zu verunreinigen!

[2]) Die Weinsäure muss chemisch rein sein. Es soll jetzt bleihaltige in dem Handel vorkommen.

festigt man in der Mündung des Kolbens das lange horizontale Ableitungsrohr *bb*, das sich am Ende nach unten biegt und hier, durch einen Kork hindurch, in das senkrechte Kühlrohr *dd* des gläsernen Liebig'schen Kühlapparats *B* [1]) tritt. Dieser Kühlapparat besteht aus einem Glascylinder, worin das gläserne Kühlrohr *dd* mittelst zweier Kautschukkörke befestigt ist. Der Kühlapparat wird durch ein Stativ in seiner senkrechten Lage gehalten. Aus dem Wasserhahne *a* lässt man durch die lange Trichterröhre *c* kaltes Wasser in den Cylinder fliessen, während das warme Wasser oben, seitwärts, durch *e* abläuft. Unter das Kühlrohr wird die Flasche *C* gestellt; sie dient zur Aufnahme des Destillats.

Man erhitzt den Kolben, unter welchen man ein Drahtnetz legt, dass sein Inhalt zur Destillation kommt, wobei man die Flamme des Gasbrenners sorgfältigst so regulirt, dass nicht Uebersteigen stattfindet. Um das Uebersteigen mit Sicherheit verhüten zu können, darf der Inhalt des Kolbens nicht zu dickflüssig sein. Um der Gefahr des Anbrennens des Kolbeninhalts überhoben zu sein und einem Springen des Kolbens vorzubeugen, kann man den Kolben auch in einem Chlorcalciumbade oder in einem Paraffinbade erhitzen. In diesem Falle steigere man die Temperatur allmählig bis zum Sieden des Kolbeninhalts und nicht höher, als eben erforderlich. Man berücksichtige, dass die Bäder eine rasche Mässigung der Temperatur nicht gestatten. Erhitzt man über freiem Feuer, so stelle man unter den Kolben eine flache Porzellanschale oder einen Porzellanteller, damit, im Falle der Kolben springt, der Inhalt desselben nicht verloren geht [2]).

Ist die zu untersuchende Masse, der Inhalt des Kolbens, phosphorhaltig, so bemerkt man während der Destillation, die in einem ganz dunklen Raume ausgeführt werden muss, da wo die Dämpfe oben in die Kühlröhre treten, fortwährend ein deutliches Leuchten, gewöhnlich einen leuchtenden innerhalb enger Grenzen auf- und niedersteigenden Ring. Um alle Lichtreflexe von dem Kühlapparate fernzuhalten, kann man zwischen diesem und dem Destillirapparate einen passenden Schirm von Pappe anbringen.

Dies ausgezeichnete Verfahren zur Auffindung des Phosphors rührt von Mitscherlich her. Die Masse von einigen Zündhölzchen reicht aus, um das Leuchten zu veranlassen. Man kann den Kolben lange erhitzen,

---

[1]) Nach dem Vorschlage von Mohr ersetzt dieser Kühlapparat, welcher in jedem Laboratorium vorhanden sein dürfte, den früher allgemein bei der Ausmittlung des Phosphors angewandten Mitscherlich'schen Kühlapparat

[2]) Es mag hier ein für alle Mal gesagt sein, dass man bei allen Operationen, welche bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen vorkommen, etwaigen Verlusten, welche in Folge des Zerspringens von Gefässen eintreten können, in der oben angegebenen Weise möglichst vorzubeugen hat. Wenn thunlich, erhitze man nicht über freiem Feuer, sondern im Wasserbade. Auch vermeide man es, Metallbäder z. B. kupferne anzuwenden, weil diese eventuell die zu untersuchenden Objecte verunreinigen würden. Man benutze als Wasserbäder Gefässe von reinem Porzellan und fülle diese mit reinem, destillirtem Wasser.

ohne dass das Leuchten aufhört. Als bei einem Versuche Mitscherlich's die Destillation nach einer halben Stunde unterbrochen wurde, der Kolben hierauf 14 Tage lang offen hingestellt und dann die Destillation wiederholt wurde, zeigte sich immer noch das Leuchten. Die Masse enthielt, in 150 g 1·5 mg Phosphor, also $^1/_{100000}$ Phosphor, in 100 g 1 mg.

Am Boden der Flasche, in welcher sich das Destillat ansammelt, findet man Phosphorkügelchen, wenn die Menge des vorhandenen Phosphors nicht sehr gering ist. 150 g einer Masse, welche 2 cg Phosphor enthielt, gaben so viel Phosphorkügelchen, dass der zehnte Theil hinreichte, um sie als Phosphor zu erkennen [1]). Einen Theil kann man mit Alkohol abwaschen und auf ein Filter bringen; wenn dies an einem warmen Orte getrocknet wird, so schmilzt der Phosphor und entzündet sich. Ein anderer Theil wird unter Wasser in einem gut verschlossenen Röhrchen dem Gerichte übergeben.

In dem Destillate ist phosphorige Säure enthalten. Giebt man demselben starkes Chlorwasser hinzu und concentrirt man es durch Eindampfen in einem Porzellanschälchen, so resultirt eine Lösung von Phosphorsäure, concentrirt genug, um die Reactionen dieser Säure zu zeigen. Auch Phosphorkügelchen werden auf diese Weise in Phosphorsäure verwandelt.

Man giebt von der entstandenen Lösung zu Molybdänsäureflüssigkeit [2]), die sich in einer Glasröhre befindet und darin auf etwa 40° C. erwärmt worden ist; die Flüssigkeit färbt sich gelb und es scheidet sich allmälig der, die Phosphorsäure charakterisirende citrongelbe pulverige Niederschlag aus (phosphormolybdänsaures Ammon). Man erinnere sich, dass (relativ) viel Phosphorsäure die Reaction nicht giebt; man setze also die fragliche Lösung tropfenweise, nach und nach, der Molybdänflüssigkeit zu.

Einen anderen Theil der Lösung macht man mit Ammoniakflüssigkeit stark alkalisch und fügt dann einige Tropfen Magnesiamixtur [3]) hinzu; es entsteht der charakteristische, weisse, krystallinische Niederschlag von phosphorsaurem Ammon-Magnesium.

Durch vorstehende Reactionen ist das Vorhandensein von phosphoriger Säure und Phosphor im Destillate hinreichend erwiesen; von einer noch anderweitigen Prüfung desselben wird unten die Rede sein. Man berücksichtige, dass kleine Mengen von Phosphorsäure aus dem Untersuchungsobjecte durch Ueberspritzen bei der Destillation in das Destillat

---

[1]) Nach Untersuchungen von Schifferdecker, welche derselbe auf Veranlassung von Lothar Meyer angestellt hat, erhält man aus je 1·5 bis 2 mg Phosphor bei der Mitscherlich'schen Methode 1 mg im Destillate, wenn man keinen unnöthig grossen Destillirkolben anwendet, und dafür sorgt, dass das Leuchten im Kühlrohre, nicht im Kolben oder der diesen mit dem Kühlrohre verbindenden Röhre stattfindet, anderen Falls viel weniger.

[2]) 1 Th. Molybdänsäure in 4 Thln. Ammoniakflüssigkeit gelöst, die Lösung in 15 Thle. Salpetersäure von 1·2 specif. Gew. gegossen; nach längerem Stehen filtrirt.

[3]) 1 Thl. schwefelsaures Magnesium und 1 Thl. Salmiak gemeinschaftlich in 8 Thln. Wasser gelöst, die Lösung mit 4 Thln. Ammoniakflüssigkeit vermischt; nach einigen Tagen filtrirt.

gelangen können. Der positive Ausfall dieser Reactionen beweist also nur dann die Gegenwart von Phosphor, wenn diese schon durch das Leuchten der Dämpfe dargethan ist.

Wenn sich bei der Destillation das Leuchten nicht sogleich zeigt, so unterbreche man sie nicht. Enthält die zu untersuchende Masse, die Masse im Kolben, Alkohol (dieser kann z. B. durch geistige Getränke hineingekommen sein), so tritt das Leuchten nicht eher ein, als bis derselbe überdestillirt ist. Alkoholdampf verhindert nämlich das Leuchten. Ebenso hindert Aetherdampf das Leuchten; der Aether destillirt aber noch schneller als Alkohol über. Es ist wohl kaum nöthig zu bemerken, dass sich vorhandener Aether in der zu untersuchenden Masse (er kann durch Medicamente hineingekommen, oder, um die Masse zu conserviren, zugesetzt sein) durch den Geruch zu erkennen geben wird. Auch Terpentinöldampf hindert das Leuchten und zwar fortwährend. Es wird behauptet, dass auch freie Buttersäure das Leuchten hindere, was nach meinen Erfahrungen nicht unter allen Umständen der Fall zu sein scheint [1]). Fettes Oel hindert es nicht; man kann deshalb bei der Destillation einige Tropfen davon zusetzen, um die Schaumbildung zu mässigen. Faules Blut hindert es ebenfalls nicht (Fresenius und Neubauer). Das Leuchten ist ein so schönes Erkennungsmittel, dass ich die Destillation in einer Atmosphäre von Kohlensäure, um es, nämlich die Oxydation des Phosphors, zu hindern, nicht empfehlen kann. Es ist gleichgültig, ob das Destillat Phosphor oder phosphorige Säure enthält. Dass das Destillat, wie angegeben, untersucht wird, auch wenn sich das Leuchten nicht zeigte, versteht sich von selbst.

Für alle Fälle ist es zweckmässig, das Destillat nicht in einer einzigen Vorlageflasche zu sammeln, sondern die Flasche, nachdem einige Grammen überdestillirt sind, gegen eine andere zu vertauschen. In diesem ersten Destillate lassen sich dann flüchtige riechende Körper, wie Alkohol, Aether, auch Chloroform, durch den Geruch erkennen, und hier ist auch die Blausäure zu suchen.

Da Phosphorhölzchen neben Phosphor stets Stoffe enthalten, welche bei der Destillation auf einen Theil des Phosphors oxydirend einwirken können (Braunstein, Mennige, chromsaures Kalium u. a. m.), so empfiehlt es sich, in solchen Fällen, wo man vermuthet, dass der Phosphorgehalt der Objecte von Zündhölzchen herrühre, die Destillation derselben unter Zusatz eines reduci-

---

[1]) Roussin giebt an, dass bei der Destillation eines phosphorhaltigen mit Zucker und Butterbrot versetzten Milchkaffees das Leuchten ausgeblieben sei; dasselbe sei jedoch eingetreten, nachdem die freie Säure durch Kaliumcarbonat abgesättigt worden. Ich habe in diesen Tagen wiederholt Phosphor mit Wasser, welches verhältnissmässig viel freie Buttersäure enthielt, destillirt und vom Beginn der Destillation an das Leuchten beobachtet. Nach Beobachtungen von Schwanert sollen lösliche Quecksilber-, Silber-, Blei-, Wismuth-, Kupfer- und Cadmiumsalze, ja selbst unlösliche Verbindungen dieser Metalle z. B. Bleisulfat, Chlorsilber, wenn die Menge derselben gegen die des Phosphors überwiegt, das Leuchten verhindern.

rend wirkenden Körpers vorzunehmen. Hager empfiehlt zu dem Zweeke einen Zusatz von Eisenvitriol.

Ehe Mitscherlich's Verfahren zur Auffindung des Phosphors bekannt war, wurde zu demselben Zweeke ein, von Lipowitz ersonnenes Verfahren benutzt. Es gründet sich darauf, dass Schwefel, wenn man ihn mit phosphorhaltigen Massen erhitzt, aus diesen den Phosphor aufnimmt und dass dieser in dem Schwefel leicht zu erkennen und nachzuweisen ist. Maeht man den Versuch in einer Retorte, so riecht häufig das Uebergegangene nach Phosphor, und es lässt sich auch darin der Phosphor mit Sicherheit erkennen.

Man operirt, naeh Lipowitz, auf folgende Weise. Die zu untersuchenden Massen werden mittelst verdünnter Schwefelsäure angesäuert und in eine Retorte gebracht. Man wirft dann einige Stückchen Schwefel ein und beginnt, nach lose angelegter Vorlage, die gut gekühlt wird, die Destillation. Nach ohngefähr halbstündigem Kochen unterbricht man die Destillation. Das Destillat wird auf die Weise, wie es S. 15 angegeben, untersucht, nämlich mit Chlorwasser verdampft und die zurückbleibende Flüssigkeit auf Phosphorsäure geprüft.

Der Rückstand von der Destillation wird, nach dem Erkalten, aus der Retorte gebracht, die Schwefelstückchen werden herausgelesen und abgespühlt. Erwärmt man dieselben in einem Porzellanschälchen im Wasserbade, so leuchten sie, wenn sie Phosphor enthalten, und behandelt man dieselben mit rauchender Salpetersäure, so resultirt eine Flüssigkeit, in welcher sich die Phosphorsäure nachweisen lässt. Einige der Sehwefelstückchen kann man in einem Glasröhrchen mit Wasser übergiessen, die Röhre verkorken und dem chemischen Gutachten beifügen. Bei längerem Aufbewahren geht zwar das Leuehtvermögeu verloren, aber im Wasser ist doch die Phosphorsäure zu erkennen.

Lipowitz vermochte durch sein Verfahren $^1/_{140000}$ Phosphor in einer Speise mit Sieherheit nachzuweisen, und selbst wenn das Destillat keine Spur von phosphoriger Säure enthielt, liess sieh der Phosphor in dem Sehwefel noch auffinden.

Es ist wohl kaum nöthig darauf aufmerksam zu maehen, dass sieh auch dies Verfahren zur Auffindung des Phosphors mit der Untersuehung auf Blausäure verbinden lässt. Die Blausäure geht bei der Destillation zuerst über, man wechselt die Vorlage, sobald sie die zur Prüfung auf Blausäure erforderliche Menge Destillat enthält.

Mulder sehlägt vor, das Verfahren von Lipowitz mit dem von Mitseherlich zu verbinden. Man soll naeh ihm die Masse in einem langhalsigen Kolben im Wasserbade bei 50° C. mit rundliehen Stückchen Sehwefel digeriren (unter öfterem Bewegen, O.) und dann die Schwefelstüekehen in dem Apparate von Mitscherlich behandeln, also mit Wasser in dem Kolben des Apparats erhitzen. Für das Zweekmässigste hält er, in die auf Phosphor zu untersuchende Masse weiehen Sehwefel, an dünnen Platindrähten befestigt, zu bringen, diese von Zeit zu Zeit herauszuneh-

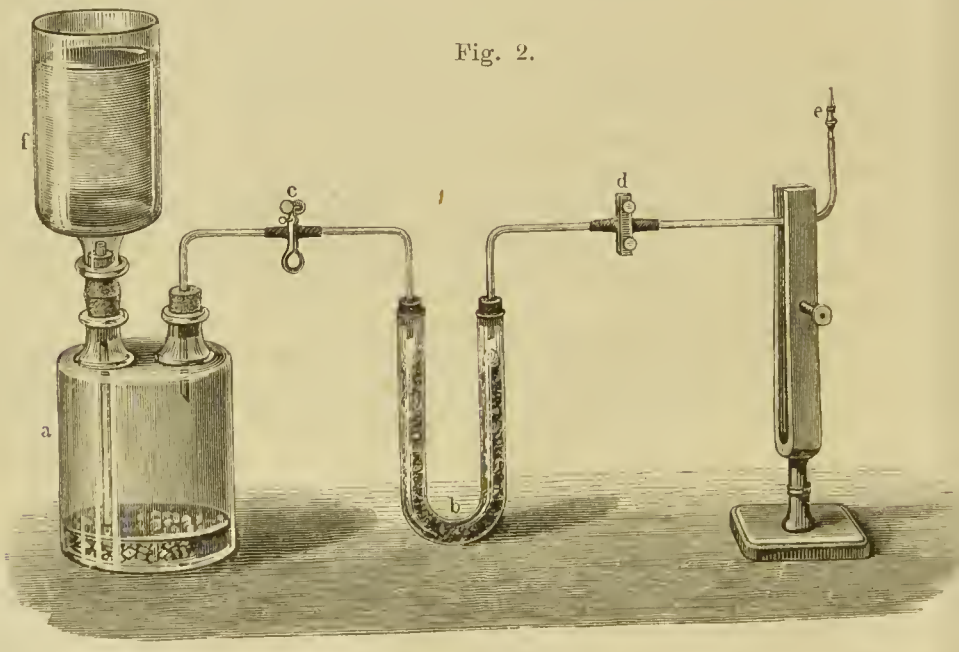
men und den Schwefel durch Erwärmen in einem Porzellanschälchen, im Wasserbado, auf Phosphorgehalt zu untersuchon. Es ist klar, dass die Digestion mit Schwefel in einer Retorte vorgenommen werden muss, wenn man zugleich auf Blausäure untersuchen will.

In neuerer Zeit hat ein von Dussard und Blondlot aufgefundenes Verfahren, sehr kleine Mengen von Phosphor nachzuweisen, viel Aufsehen erregt. Giebt man nämlich in einen Entwickelungs-Apparat, der Wasserstoffgas liefert und aus welchem das Gas durch eine mit Platinspitze versehene Röhre ausströmt und angezündet mit farbloser Flamme verbrennt, ein wenig Phosphor, oder ein wenig von gewissen Phosphorverbindungen, z. B. phosphorige Säure, Phosphorsilber, so erhält die Wasserstoffgasflamme im Inneren einen prächtig grünen Kegel und drückt man ein Porzellanschälchen in die Flamme, so schimmert diese smaragdgrün.

Zum Gelingen des Versuchs ist die Platinspitze (sie kann einem Löthrohre entnommen werden) unerlässlich; von Glas erhält die Flamme die gelbe Färbung, welche Natriumverbindungen ihr ertheilen. Unterhalb der Spitze muss die Röhre gekühlt werden; man umwickelt sie mit Baumwolle oder Papier und befeuchtet diese. Die Färbung ist nur im Dunkeln oder bei schwachem Tageslichte deutlich sichtbar.

Fresenius und Neubauer empfehlen für den Versuch den Fig. 2 abgebildeten, mit dem von Blondlot vorgeschlagenen Apparate

Fig. 2.



wesentlich übereinstimmenden Apparat. Die zweihalsige Entwickelungsflasche *a*, in welche reines Zink, gekörnt oder in zerbrochenen Stangen, gegeben ist, steht mittelst eines durchbohrten Pfropfens (am be-

sten von Kautschuk) mit dem Reservoir *f* (einer Flasche, deren Boden abgesprengt ist) in Verbindung [1]). Ehe man in der zweiten Mündung der Entwickelungsflasche die Gasableitungsröhre befestigt, giesst man verdünnte reine Schwefelsäure in die Flasche. Nachdem die Ableitungsröhre aufgesetzt ist, wird mit derselben der übrige Theil des Apparats, nämlich die U-förmige Röhre *b* und die Ausströmröhre *d c* verbunden. Die U-förmige Röhre enthält Bimssteinstücken, welche mit concentrirter Kalilauge befeuchtet sind, um eventuell Schwefelwasserstoffgas zurückzuhalten [2]). Der Quetschhahn *c* ist ein gewöhnlicher, der Quetschhahn *d* ein Schrauben-Quetschhahn. Die Spitze *c* der Röhre ist, wie oben gesagt, von Platin und wird durch befeuchtete Baumwolle gekühlt.

Hat die Gasentwickelung, bei geöffnetem Quetschhahne, kurze Zeit gedauert, so schliesst man den Quetschhahn *d*, bis die Flüssigkeit aus der Flasche *a* in das Reservoir *f* getrieben ist. Dann schraubt man *d* zu, öffnet *c* und regulirt nun *d* durch Aufschrauben so, dass das ausströmende Gas eine passende Flamme giebt. Erscheint die Flamme an einem dunklen Orte farblos und zeigt sich kein grünes Leuchten, wenn man Porzellan in dieselbe hält, sie durch Porzellan abkühlt, so ist das Wasserstoffgas rein. Man wiederholt zweckmässig den Versuch noch einmal, das heisst, lässt noch einmal die Flasche *a* mit Gas sich füllen und das Gas ausströmen.

Die auf Phosphor zu untersuchenden Massen unmittelbar in das Gasentwickelungsgefäss zu bringen, ist unzulässig. Abgesehen davon, dass eine weitere Untersuchung derselben kaum noch möglich wäre, und dass die Gasentwickelung unter starkem Schäumen erfolgen würde, verhindern viele organische Stoffe das Auftreten der Färbung der Flamme. Vortrefflich geeignet ist das bei Mitscherlich's Verfahren erhaltene Destillat, nur muss es frei sein von Alkohol und Aether, weil diese die Grünfärbung der Flamme ebenfalls hindern. Eventuell muss man also von dem Theile des Destillats verwenden, der in einer späteren Periode der Destillation übergegangen ist. Man giesst das Destillat in *f* und spühlt es sorgfältig nach *a*. Dann lässt man *a* sich mit Gas füllen, natürlich bei geschlossenem Quetschhahn *c*, öffnet hierauf diesen und zündet das Gas an. Ist die erste Füllung für den Versuch verbraucht, so schliesst man den Quetschhahn, damit sich von Neuem Gas in *a* ansammle. Das Destillat, welches Fresenius und Neubauer aus einem Gemische von 200 g Wasser und faulendem Blute, dem 1 mg Phosphor zugesetzt war, erhielten, ertheilte dem Gase von zwei Füllungen der Entwickelungsflasche, zu 400 cbcm, die Eigenschaft, die Phosphorreaction ganz intensiv

---

[1]) Anstatt des oben abgebildeten Entwickelungsapparates kann man auch den bei der Ausmittelung des Arsens nach der Methode von Fresenius und Babo in Fig. 13 (s. u.) abgebildeten Entwickelungsapparat *a b* benutzen.

[2]) Schwefelwasserstoff verleiht der Flamme eine intensivblaue Färbung und diese kann die Phosphorreaction verdecken.

zu geben, und selbst nach der dritten Füllung war die Reaction noch deutlich [1]).

Sehr schön wird die fragliche Reaction durch Phosphorsilber hervorgerufen und da ein Gas, welches Phosphordampf enthält, aus einer Lösung von salpetersaurem Silber Phosphorsilber fällt (siehe oben), so hat man darauf das folgende Verfahren zur Nachweisung des Phosphors gegründet.

Man giebt die zu untersuchenden, wenn nöthig verdünnten Substanzen, angesäuert, in einen Kolben und schliesst diesen mit einem Korke, durch welchen eine bis auf den Boden des Kolbens hinabreichende Zuleitungsröhre und eine Ableitungsröhre hindurchgehen. Die erstere wird mit einem Apparate, der Kohlensäuregas liefert, in Verbindung gesetzt [2]), die letztere mit zwei U-förmigen Röhren, oder einem Kugelapparate, welche neutrale Lösung von salpetersaurem Silber enthalten. — Ist die Luft aus dem Kolben durch Kohlensäuregas verdrängt, so erwärmt man ihn im Wasserbade und setzt das Durchleiten des Kohlensäuregases stundenlang fort. Vorhandener Phosphor verdampft unoxydirt in dem Gasstrome und scheidet aus der Silberlösung schwarzes Phosphorsilber ab. Die Entstehung eines schwarzen Niederschlags beweist begreiflich noch nicht das Vorhandensein von Phosphor, der Niederschlag kann durch andere reducirende Stoffe, oder durch Schwefelwasserstoff, veranlasst sein. Man sammelt denselben auf einem kleinen Filter, wäscht ihn aus, spült ihn mit Wasser in das Reservoir *f* des obigen Apparats (Fig. 2), sorgt dafür, dass er in die Entwickelungsflasche *a* gelange und operirt überhaupt so, wie es oben für das Destillat von Mitscherlich's Verfahren angegeben ist. Die kleinste Spur von Phosphorsilber, welche sich in dem schwarzen Niederschlage befindet, ruft die grüne Färbung der Wasserstoffgasflamme hervor. Das Waschwasser von dem Phosphorsilber-Niederschlage enthält Phosphorsäure. Entfernt man aus demselben das Silber durch Salzsäure als Chlorsilber, so hat man eine Flüssigkeit, in welcher sich die Phosphorsäure durch die oben angegebenen Reactionen nachweisen lässt.

Ist es nicht gelungen mittelst einer der angegebenen Methoden in den Objecten Phosphor als solchen nachzuweisen, so muss man, falls der Verdacht einer Vergiftung mit Phosphor vorliegt, noch den Versuch machen, das erste Oxydationsproduct desselben, die phosphorige Säure, in welche bekanntlich der Phosphor sehr leicht umgewandelt wird, nachzuweisen. Gelingt dieses, so ist dadurch der Beweis geliefert, dass

---

[1]) Nach Dalmon soll die Färbung noch deutlicher hervortreten, wenn man über die Wasserstoffflamme, wie bei der chemischen Harmonika, eine enge Glasröhre schiebt. Nach meinen Erfahrungen bietet diese Modification keine Vortheile vor dem gewöhnlichen Verfahren dar.

[2]) Der oben, Fig. 2, abgebildete Gasentwickelungsapparat, natürlich bis *c*, kann dazu benutzt werden. In *a* giebt man Marmor in Stücken, in *f* verdünnte reine Salzsäure.

ursprünglich Phosphor vorhanden war [1]). Ist der Phosphor höher oxydirt, zu Phosphorsäure umgewandelt worden, so kann man daraus nicht den Schluss ziehen, dass ursprünglich Phosphor vorhanden war, weil bekanntlich in allen Theilen des menschlichen Körpers und auch in vegetabilischen Substanzen (Speiseüberresten) Phosphorsäure-Verbindungen enthalten sind.

Zur Nachweisung der phosphorigen Säure bringt man nach Fresenius und Neubauer einen wässerigen Auszug der Substanzen [2]) in dem Fig. 2 oder Fig. 13 (s. u.) abgebildeten Gasentwickelungsapparate *a f* resp. *a b* mit einem Gemische aus reinem (phosphorfreiem) Zink und reiner verdünnter Schwefelsäure zusammen, leitet das entweichende Gas, welches, wenn phosphorige Säure vorhanden ist, Phosphorwasserstoffgas enthält, in eine neutrale wässerige Auflösung von salpetersaurem Silber [3]) und prüft den eventuell entstehenden schwarzen Niederschlag von Phosphorsilber nach der Methode von Dussard und Blondlot, wie oben angegeben worden ist. Es mag zum Ueberfluss nochmals hervorgehoben werden, dass die Bildung eines schwarzen Niederschlags in der Silberlösung noch kein Beweis für das Vorhandensein von phosphoriger Säure ist. Eine nachherige Prüfung desselben nach dem Dussard-Blondlot'schen Verfahren mit Zink und Schwefelsäure ist unerlässlich. Leitet man das aus dem wässerigen Auszuge der Objecte bei Berührung mit Zink und Schwefelsäure sich entwickelnde Gas durch die U-förmige mit Kalilauge enthaltenden Bimssteinstücken angefüllte Röhre *b* (Fig. 2), hindurch ehe man es in die Silberlösung treten lässt, so kann in dieser ein Niederschlag von Schwefelsilber nicht entstehen [4]).

---

[1]) Vorausgesetzt natürlich, dass die Annahme der directen Einführung von phosphoriger Säure auszuschliessen ist.

[2]) Liegen z. B. Speiseüberreste zur Untersuchung vor, so vermischt man dieselben, erforderlichen Falls, mit Wasser bis zur Herstellung eines dünnen Breies, giebt diesen auf ein leinenes Seihetuch und verwendet die ablaufende Flüssigkeit.

[3]) Dieselbe ist zweckmässig in einem Liebig'schen Kugelapparate enthalten.

[4]) Ein eleganteres Verfahren zur Nachweisung kleiner Mengen von phosphoriger Säure bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen fehlt leider noch. Durch das oben angegebene Verfahren werden den Objecten grosse Mengen von Schwefelsäure und Zinkvitriol, welche eine etwa noch vorzunehmende Untersuchung auf andere Gifte erschweren, beigemengt. Auch muss man berücksichtigen, dass (etwa als Medicament genommene) unterphosphorigsaure Salze mit Zink und Schwefelsäure Phosphorwasserstoffgas entwickeln. Phosphorsäure wird nach meinen Erfahrungen durch Zink und Schwefelsäure nicht zu Phosphorwasserstoff reducirt. Wenn Herapath behauptet, dass Knochenasche, Superphosphat und andere Phosphate bei Berührung mit Zink und Schwefelsäure ein Gas lieferen, welches in Silberlösung einen phosphorhaltigen Niederschlag hervorbringe, so glaube ich annehmen zu können, dass Herapath ein phosphorhaltiges Zink zu seinen Versuchen benutzt hat und Dragendorff hat mir beigestimmt. Es hat seine Schwierigkeiten, ein vollkommen phosphorfreies Zink zu bekommen. Es kann auch, — auf diese Möglichkeit hat Dragendorff

Die Blausäure kann mit eben so grosser Sicherheit nachgewiesen werden, wie der Phosphor. Sie geht, wie oben gesagt, bei der Destillation schon im Anfange zum grössten Theil über, und ist nicht zu wenig davon im Destillate enthalten, so kann das Destillat Bittermandelgeruch zeigen. Indess ist das Fehlen dieses Geruchs keineswegs ein Beweis, dass Blausäure nicht zugegen; der Geruch der Säure kann z. B. durch einen fauligen Geruch ganz verdeckt werden.

Um zu ermitteln, ob in dem Destillate Blausäure vorhanden, giebt man zu einem Theile desselben (des zuerst übergegangenen) in einem Probirgläschen einige Tropfen reiner Kalilauge oder Natronlauge [1]), setzt einige Tropfen Eisenvitriollösung hinzu und rührt tüchtig durch, so dass sich der entstandene Niederschlag dunkel färbt. Nunmehr fügt man tropfenweise Salzsäure zu, bis zur sauren Reaction. Enthält das Destillat Blausäure, so bleibt Berlinerblau ungelöst, oder, wenn die Menge der Blausäure sehr gering ist, so entsteht eine grünblaue Flüssigkeit, aus welcher nach längerem Stehen Flocken von Berlinerblau sich ablagern.

Die Reaction ist ebenso empfindlich, als charakteristisch. Wie sie zu Stande kommt, leuchtet ein. Beim Zusammentreffen von Blausäure, Kalilauge und Eisenvitriol bildet sich Blutlaugensalz (Ferrocyankalium), und rührt man tüchtig um, so verwandelt sich das überschüssige Eisenhydroxydul in Eisenhydroxyduloxyd. Setzt man nun Salzsäure bis zur sauren Reaction hinzu, so fällt das Blutlaugensalz aus der entstandenen Eisenchloridlösung Berlinerblau. Man kann auch mit der Eisenvitriollösung zugleich ein wenig Eisenchloridlösung zugeben, oder mit der Salzsäure ein wenig davon zufügen. Ich rathe davon ab, die blausäurehaltige Flüssigkeit mit der Alkalilauge und dem Eisenvitriol zu erwärmen, um die Bildung von Blutlaugensalz zu fördern; der Niederschlag wird dann zu krystallinischem Eisenoxyduloxyd, das sich beim Zusatz von Salzsäure nicht leicht löst. Auch vermeide man einen zu grossen Ueberschuss von Alkalilauge.

Einen anderen Theil des Destillats vermischt man mit wenigen Tropfen schwacher Kalilauge oder Natronlauge, fügt dann gelbes Schwefelammonium [2]) hinzu, erwärmt das Gemisch und verdampft es in

---

hingewiesen —, in den von Herapath angewandten Materialien Arsen enthalten gewesen sein und zur Entstehung des Niederschlags in der Silberlösung Veranlassung gegeben haben. Arsenwasserstoff reducirt nämlich aus einer Lösung von salpetersaurem Silber schwarzes metallisches Silber (siehe unter Ausmittelung des Arsens).

[1]) Aus *Kali carbonicum e tartaro* oder durch Auflösen eines Stückchens Natrium in Wasser dargestellt.

[2]) Schwefelammonium nennt man bekanntlich die Lösung von Ammoniumsulfuret oder Ammoniumhydrosulfid (Ammoniumsulfhydrat), welche resultirt, wenn man durch Ammoniakflüssigkeit anhaltend Schwefelwasserstoffgas leitet. Für manche Verwendungen, auch für die obige, ist es gut, ein wenig Schwefel in derselben zu lösen, so dass sie gelb wird, was sie übrigens bei längerem Aufbewahren von selbst wird.

einem Porzellanschälchen, bei gelinder Wärme, bis es farblos geworden, oder auch bis zur Troekne. Der Rückstand, eventuell in Wasser gelöst, wird durch die erforderliche Menge Salzsäure schwach sauer gemacht und nach einigen Minuten Eisenchlorid hinzugegeben; es entsteht eine blutrothe Färbung, wenn Blausäure im Destillat enthalten war (Liebig).

Diese Probe gründet sich darauf, dass Blausäure durch Schwefelalkalimetalle in Rhodansalze (sulfocyansaure Salze) umgewandelt wird, welche mit Eisenchlorid die Färbung (Eisenrhodanid) geben. Der Zusatz der Kalilauge vor dem des Schwefelammoniums hat den Zweck, die Blausäure in Cyankalium überzuführen, welches mit dem Schwefel des Schwefelammoniums dann Rhodankalium bildet. Wird das Abdampfen der auf Blausäure zu prüfenden Flüssigkeit ohne Zusatz von Kali vorgenommen, so kann man die Blausäure übersehen, weil Rhodanammonium selbst bei der Temperatur des Wasserbades in bemerkbarer Menge mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigt [1]). Es steht natürlich nichts im Wege, die auf Blausäure zu prüfende Flüssigkeit unmittelbar mit einigen Tropfen einer Lösung von Schwefelkalium abzudampfen. Man hüte sich dann nur einen zu grossen Uebersehuss davon anzuwenden, berücksichtige, dass dieser sich nicht, wie der des Schwefelammoniums beim Erwärmen verflüchtigt. Vor dem Zusatz des Eisenchlorids muss die Rhodankaliumlösung durch Salzsäure schwach angesäuert werden und darauf eine Zeit lang stehen bleiben; unterlässt man dieses, so kann die Reaction ausbleiben, weil häufig unterschwefligsaures Salz [2]) vorhanden ist und dieses auf Eisenchlorid reducirend einwirkt. Durch den Zusatz der Salzsäure wird das untersehwefligsaure Salz zersetzt und auch der störende Einfluss von etwa vorhandenen Salzen flüchtiger Fettsäuren (z. B. Essigsäure), welche, wenn das Destillat aus Organtheilen dargestellt wurde, wohl stets spurenweise vorhanden sein dürften, beseitigt [3]). Die Probe ist ebenfalls sehr charakteristisch und noch empfindlicher, als die auf der Ueberführung der Blausäure in Berlinerblau beruhende Probe; sie hat das Gute, dass man dabei die blausäurehaltige Flüssigkeit concentriren kann. Jedoch hat die Berlinerblauprobe vor der Rhodanprobe den grossen Vorzug, dass man bei ihr die Blausäure in Form einer beständi-

[1]) Eine Thatsache, auf deren Bedeutung für gerichtlich-chemische Untersuchungen meines Wissens zuerst Almén hingewiesen hat.

[2]) Durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft auf das Polysulfuret entstehend.

[3]) Ich habe oft beobachtet, dass in der mit Schwefelammonium abgedampften blausäurehaltigen Flüssigkeit auf Zusatz von wenig Eisenchlorid anfangs eine violette, bald wieder verschwindende Färbung eintrat. Dieses ist die Unterschwefligsäure-Reaction. Auf Zusatz von mehr Eisenchlorid entstand dann die Rhodanreaction. Man sei deshalb nicht zu sparsam mit dem Eisenchlorid. Auch warne ich vor der Anwendung eines zu alten Schwefelammoniums, weil dieses oft beträchtliche Mengen von Unterschwefligsäuresalz enthält. Am zweckmässigsten scheint es mir, das gelbe Schwefelammonium durch Auflösen von wenig Schwefel in farblosem Schwefelammonium vor dem Versuche darzustellen.

gen Verbindung erhält, welche man dem Gerichte als *corpus delicti* übergeben und aus welcher man mit der grössesten Leichtigkeit Blausäure regeneriren kann [1]), was bei der Rhodanprobe nicht möglich ist.

Alle übrigen Erkennungsmittel der Blausäure stehen den genannten nach.

Lassaigne empfiehlt, dem Destillate (natürlich einem Theile) zuerst einige Tropfen Kalilauge, gleich darauf einige Tropfen einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer zuzusetzen und dann mit Salzsäure schwach anzusäuern. Kam Blausäure in dem Destillate vor, so bleibt jetzt weisses Kupfercyanür ungelöst; im Gegentheil löst sich der Niederschlag vollständig in Salzsäure, weil er dann nur aus Kupferhydroxyd besteht. Jodwasserstoffsäure giebt eine ähnliche Reaction, ist aber leicht durch Stärkelösung oder Schwefelkohlenstoff und einen Tropfen rother Salpetersäure davon zu unterscheiden.

Weil in dem Destillate Salzsäure enthalten sein kann, so lässt sich salpetersaures Silber nicht ohne Weiteres benutzen, um Blausäure in demselben nachzuweisen. Wenn man aber das Destillat aus einer kleinen Retorte über gepulverten Borax oder gefälltes kohlensaures Calcium rectificirt, so erhält man ein von Salzsäure freies Destillat, in welchem salpetersaures Silber, durch Erzeugung eines weissen käsigen, am Lichte nicht dunkel werdenden Niederschlags das Vorhandensein von Blausäure darthut. Die Salzsäure, nicht aber die Blausäure, wird nämlich bei der Rectification von dem Borax oder kohlensaurem Calcium gebunden.

Soll die Blausäure quantitativ bestimmt werden, so kann man das in einem spitz zugehenden Probirglase gesammelte Cyansilber sich absetzen lassen, durch Aufgiessen von Wasser auswaschen, dann in ein gewogenes Porzellanschälchen spülen, in diesem bei 100° C. gut austrocknen und wägen.

Hat man nur auf Blausäure zu untersuchen, nicht auf Phosphor Rücksicht zu nehmen, so kann man die zu untersuchende Masse, mit Wasser bis zur Verflüssigung verdünnt und bis zur eben bemerkbaren sauren Reaction angesäuert, wenn sie nicht dünn genug für die Destillation ist und nicht schon sauer reagirt, in eine tubulirte Retorte geben, eine kleine mit Wasser ausgeschwenkte Vorlage vorlegen und einige Grammen abdestilliren. Die Destillation geschieht dann zweckmässig aus dem Wasserbade oder Dampfbade. Der obige Destillirapparat (Fig. 1) ist aber auch für den fraglichen Fall empfehlenswerth. Man verbindet dann ebenfalls den Kolben mittelst einer passend gebogenen Glasröhre

---

[1]) Wenn es gefordert wird *in foro* z. B. während der Schwurgerichtsverhandlungen. Durch Kochen des in Wasser suspendirten Berlinerblaues mit Kalilauge resultirt unter Abscheidung von Eisenhydroxyd eine Lösung von Ferrocyankalium, durch Kochen mit gefälltem Quecksilberoxyd (ebenfalls unter Abscheidung von Eisenhydroxyd) eine Lösung von Quecksilbercyanid.

und durchbohrter Korke mit dem Kühlrohre des in bekannter Weise schräg aufgestellten Liebig'schen Kühlapparates.

Unter Umständen kann es zweckmässig sein, die Untersuchung auf Blausäure, von der Untersuchung auf Phosphor zu trennen, nämlich zuerst die Destillation aus dem Wasserbade, behufs der Prüfung des Destillats auf Blausäure, und dann die Destillation in dem Mitscherlich'schen Apparate auszuführen.

Nach den im vorigen beschriebenen Methoden erhält man nicht nur die Blausäure, welche in freiem Zustande in den Objecten enthalten ist, sondern auch die als Cyankalium oder Cyannatrium vorhandene in dem Destillate. Aus den zu technischen Zwecken dienenden Doppelcyanüren, dem Kaliumgoldcyanid und Kaliumsilbercyanid, wird wenigstens derjenige Theil der Blausäure, welcher in diesen Doppelsalzen an Kalium gebunden enthalten ist, bei der Destillation freigemacht. Bei einer Vergiftung mit ätherischem Bittermandelöl [1]) oder bitteren Mandeln geht neben der Blausäure auch das Bittermandelöl mit den Wasserdämpfen über. Das Destillat erscheint dann milchig trübe oder enthält — bei grösserem Gehalt an dem ätherischem Oele — dieses in Form von Tröpfchen. Schüttelt man das Destillat mit Aether, so geht das Oel in diesen über und bleibt beim Verdunsten der Aetherlösung auf einem Uhrschälchen oder in einem Porzellanschälchen als öliger Tropfen zurück. Zur Bestätigung, dass der Verdampfungsrückstand wirklich Bittermandelöl ist, kann man einen Theil desselben (eventuell die ganze Menge) in einem Kölbchen von angemessener Grösse am sogenannten Rückflusskühler mit einer durch Schwefelsäure stark sauer gemachten gesättigten wässerigen Lösung von rothem chromsaurem Kalium kochen, wodurch das Bittermandelöl in Benzoesäure umgewandelt wird. Diese lässt sich entweder aus dem Oxydationsgemisch mit den Wasserdämpfen abdestilliren oder dem Gemisch durch Schütteln desselben mit Aether entziehen. Die beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibende Säure wird durch Sublimation zwischen zwei Uhrschälchen gereinigt. Schmelzpunkt der reinen Säure: 120° C. [2]).

---

[1]) Eine solche hat kürzlich hier stattgefunden und ist vom Apotheker Dr. Grote constatirt worden.

[2]) Nitrobenzol, welches wegen seines dem Bittermandelöl ähnlichen Geruchs statt dieses vielfach angewandt wird und deshalb auch mit ihm verwechselt werden könnte — es wird bekanntlich durch Einwirkung von Salpetersäure auf Benzol (Phenylwasserstoff) dargestellt und führt im Handel den Namen Mirbanöl — unterscheidet sich u. a. dadurch vom Bittermandelöl, dass es in alkoholischer Lösung mit Schwefelammonium oder Eisenfeile und Essigsäure zusammengebracht, in eine Basis: Anilin umgewandelt wird. Dieser Körper ist dadurch charakterisirt, dass er eine wässerige Lösung von Chlorkalk violett färbt (s. unten). Das Nitrobenzol geht bei der Destillation mit den Wasserdämpfen wie das Bittermandelöl über und lässt sich dem Destillate durch Aether entziehen. Es mag zum Ueberfluss noch gesagt sein, dass im Falle die zu untersuchenden Objecte nur Nitrolbenzol enthalten, der wässerige Theil des aus ihnen dargestellten Destillats Blausäure nicht enthält.

Es ist der Fall denkbar, er wird aber in der Praxis wohl kaum je vorkommen, dass die zu destillirende Masse gelbes Blutlaugensalz (Ferrocyankalium, Kaliumeisencyanür), ein bekanntlich nicht giftiges Salz, enthielte. In diesem Falle würde ebenfalls ein blausäurehaltiges Destillat resultiren, aber der Schluss, dass eine Vergiftung mit Blausäure oder Cyankalium stattgefunden habe, falsch sein [1]). Da man sich nun vor der Destillation sehr leicht vergewissern kann, dass Blutlaugensalz nicht vorhanden ist, so ist es immer rathsam, dies zu thun. Man giebt eine Probe der zu untersuchenden Masse, wenn nöthig mit Wasser angerührt, auf ein Filter, macht das Filtrat mit Salzsäure bemerkbar sauer und setzt einen Tropfen Eisenchloridlösung zu. Entsteht kein Niederschlag von Berlinerblau, so ist die Abwesenheit von Blutlaugensalz dargethan. In den meisten Fällen wird übrigens schon durch die Gegenwart von eisenhaltigen Substanzen in den Objecten ein Theil dieses Salzes in Berlinerblau übergeführt sein und sich dadurch verrathen (Dragendorff [2]).

Nun ist auch noch der Fall denkbar, dass der fragliche Vorversuch die Gegenwart von Blutlaugensalz erwiesen hätte, dass aber neben diesem zugleich Blausäure oder Cyankalium vorkäme [3]); wie soll man operiren, um dies zu ermitteln?

Es wurde früher gesagt, dass eine Blutlaugensalz enthaltende Masse, wenn man sie durch eine schwache Säure nur sehr wenig sauer mache, bei der Destillation aus dem Wasserbade keine Blausäure gebe, sobald die Temperatur nicht über 40 bis 50° C. gesteigert werde. Nach Versuchen, welche mein Vater in seinem Laboratorio anstellen liess, resultirt aber auch unter diesen Umständen ein blausäurehaltiges Destillat, wenn auch nicht gleich zu Anfang der Destillation. Man kann es daher nicht für einen sicheren Beweis des Vorhandenseins von Blausäure und Cyankalium neben Blutlaugensalz gelten lassen, wenn nach der Destillation in angegebener Weise sich Blausäure im Destillate befindet.

---

[1]) Auch das *Zincum ferrocyanatum* der Pharmacopoe gehört zu den nicht giftigen Salzen.

[2]) Ebenso leicht liesse sich die Gegenwart von rothem Blutlaugensalz (Ferridcyankalium, Kaliumeisencyanid) darthun. In diesem Falle würde auf Zusatz einer Eisenoxydulsalzlösung zu der angesäuerten Probe ein blauer Niederschlag von Turnbull's Blau entstehen.

[3]) Dragendorff hat, was alle Beachtung verdient, auf die Möglichkeit der Entstehung von gelbem Blutlaugensalz aus Cyankalium oder Blausäure in den Untersuchungsobjecten aufmerksam gemacht. Wenn diese deutlich alkalisch reagiren, ist die Möglichkeit der Bildung dieses Salzes nicht abzuleugnen, eben so, wenn in dem eingeführten, nach der Liebig'schen Methode dargestellten Cyankalium kleine Theilchen von Kohlenstoffeisen enthalten sind. Eisenhydroxydul (auch Eisensulfür) giebt bekanntlich mit Cyankalium Ferrocyankalium und metallisches Eisen erzeugt in einer Lösung von Cyankalium ebenfalls Ferrocyankalium. Nicht immer dürfte jedoch der Chemiker im Stande sein, zu entscheiden, ob vorhandenes Blutlaugensalz präexistirte oder in Folge solcher Processe aus Blausäure resp. Cyankalium sich gebildet hat.

Neuere von Almén, Eckmann und auf meine Veranlassung von verschiedenen Praktikanten in meinem Laboratorio angestellte Versuche haben den bestimmten Beweis geliefert, dass selbst neutrale Lösungen von Ferrocyankalium schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man durch dieselben anhaltend einen Luftstrom leitet, Blausäure (erkennbar durch die Guajakkupferreaction) ausgeben [1]). Reichlich und schnell findet die Abgabe von Blausäure bei Gegenwart einer freien Säure oder saurem weinsaurem Kalium und wenn man auf 40 bis 50° C. erwärmt statt.

Macht man die zu destillirende Masse schwach sauer, neutralisirt man die Säure dann wieder mit reinem, gefälltem kohlensauren Calcium, giebt man von diesem noch einen Ueberschuss hinzu und destillirt man, bei etwa 50° C. (Thermometer in der Retorte), oder leitet bei gewöhnlicher Temperatur einen Luftstrom hindurch [2]), so enthält das Destillat nur dann deutlich nachweisbare Mengen von Blausäure, wenn Blausäure oder Cyankalium neben Blutlaugensalz vorhanden ist. Die beim Ansäuern aus dem Blutlaugensalz freigemachte Ferrocyanwasserstoffsäure wird nämlich durch das kohlensaure Calcium neutralisirt, gebunden, nicht aber die freie, oder aus dem Cyankalium frei gemachte Blausäure [3]). Spuren von Blausäure (durch Guajakkupferpapier nachweisbar) gehen allerdings auch unter diesen Umständen bei Abwesenheit von Blausäure oder Cyankalium aus dem Ferrocyansäuresalz in das Destillat über, und berechtigen deshalb keineswegs zur Annahme einer Blausäurevergiftung [4]). Kohlensaures Natrium anstatt des kohlensauren Calciums zu nehmen, ist unzulässig, da dies auch die Blausäure so bindet, dass im Anfange der Destillation nichts davon übergeht. Später wird das Destillat allerdings etwas blausäurehaltig, in Folge der Zersetzung von entstandenem Cyannatrium (J. Otto).

---

[1]) 0·5 g reines Ferrocyankalium wurde in 30 g Wasser gelöst, die Lösung in eine Retorte gegeben und mittelst der Bunsen'schen Wasserpumpe ein durch Schwefelsäure gewaschener Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur hindurchgeleitet. Es zeigte sich, dass das in der mit der Retorte verbundenen Vorlage befindliche Guajakkupferpapier nach einiger Zeit deutlich gebläut wurde. Das in der Vorlage befindliche mit einem Tropfen Kalilauge versetzte Wasser gab jedoch, nachdem der Versuch vier Stunden gewährt hatte, weder mittelst der Berlinerblauprobe, noch mittelst der Rhodanprobe eine deutliche Reaction auf Blausäure. Dieselbe Lösung wurde nun mit Weinsäure schwach angesäuert und Luft hindurchgesogen. Das Guajakpapier wurde schon nach wenigen Minuten gebläut und in der Flüssigkeit der Vorlage waren Spuren von Blausäure (nach sechsstündigem Durchleiten des Luftstroms) deutlich mit Hilfe der Berlinerblaureaction nachweisbar.

[2]) Am einfachsten saugt man diesen mittelst der Bunsen'schen Pumpe hindurch. In die Vorlage gebe man ganz schwache reine Natronlauge.

[3]) Bei der Destillation über freiem Feuer kam etwas Blausäure in das Destillat.

[4]) Auch will Almén nachgewiesen haben, dass sich Ferrocyankalium im Magen unter Abscheidung von Blausäure zerlegt. Ist dieses richtig, so wird man bei der Untersuchung von Leichentheilen wohl regelmässig kleine Mengen von Blausäure finden, auch wenn nur Ferrocyankalium eingeführt wurde.

Ein recht befriedigendes Resultat giebt auch die folgende von v. Pöllnitz im Laboratorium meines Vaters aufgefundene und später von Dragendorff verbesserte Methode.

Man giebt zu der, Blutlaugensalz enthaltenden Masse, nachdem man sie vorher, wenn sie nicht sauer reagiren sollte, durch Schwefelsäure ganz schwach, aber deutlich sauer gemacht hat, so viel einer Lösung von neutralem Eisenchlorid, als erforderlich ist, um aus dem Blutlaugensalze Berlinerblau zu fällen, filtrirt nach einiger Zeit, wenn sich der Niederschlag vollkommen abgeschieden hat, von diesem ab und destillirt das klare Filtrat aus dem Wasserbade nach Hinzufügung von so viel neutralem weinsaurem Kalium, als erforderlich ist, um alle freie Schwefelsäure sicher an Kalium zu binden. Blutlaugensalz giebt auf diese Weise kein blausäurehaltiges Destillat, weil dieses als Berlinerblau abgeschieden wird; war gleichzeitig Blausäure oder Cyankalium vorhanden, so resultirt ein blausäurehaltiges Destillat [1]). Es ist zu beklagen, dass diese Methode die weitere Untersuchung der Objecte ungemein erschwert resp. unmöglich macht [2])

Für den kaum denkbaren Fall, dass, wenn Blutlaugensalz in der zu untersuchenden Masse vorhanden wäre, man auf Blausäure und Cyankalium und dann auch noch auf Phosphor zu untersuchen hätte, erscheint nach Vorigem der folgende Weg als der beste. Man säuert schwach an, setzt dann hinreichend kohlensaures Calcium zu und destillirt aus dem Wasserbade, bei 40 bis 50° C., eine kleine Menge ab. In diesem Destillate ist die Blausäure zu suchen. Der Rückstand von der Destillation wird wieder angesäuert und nun nach dem Verfahren von Mitscherlich destillirt (siehe oben).

Nach der Untersuchung auf Phosphor und Blausäure finden sich Körnchen von weissem Arsenik, oder von Fliegenstein, welche eventuell

---

[1]) Die Flüssigkeit, wie v. Pöllnitz ursprünglich empfahl, mit dem Berlinerblau der Destillation zu unterwerfen, ist unzulässig, weil, wie Dragendorff zuerst nachgewiesen hat, in Wasser suspendirtes Berlinerblau bei der Destillation mit Weinsäure selbst bei 40 bis 50° C. geringe Mengen von Blausäure abgiebt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur wird in reinem Wasser suspendirtes Berlinerblau durch einen Luftstrom unter Bildung von minimalen, aber mittelst des Guajakkupferpapiers deutlich nachweisbaren Mengen von Blausäure zerlegt. — Sollte die Bildung der Blausäure nicht auf den Gehalt des Berlinerblaues an Ferrocyankalium zurückzuführen sein?

[2]) Die oft aufgestellte Behauptung, dass sich Blausäure unter den normalen bei der Fäulniss thierischer Stoffe entstehenden Zersetzungsproducten befände und dass sich dieselbe bei gewissen krankhaften Processen im Körper bilde, ist, wie Dragendorff richtig bemerkt, noch nicht exact bewiesen. Dagegen hat Struve neuerdings behauptet, dass im Leberblute kleine Mengen einer Rhodanverbindung enthalten seien. Es gelang ihm in einem unter vier Fällen durch Destillation dieses Blutes mit Weinsäure im Destillate Spuren von Rhodanwasserstoffsäure nachzuweisen. Struve hält den Speichel, welcher bekanntlich kleine Mengen von Rhodan enthält, für die Quelle dieser Verbindung. Mit dem Speichel soll das Rhodan in den Magen und von da im

in den untersuchten Massen vorhanden waren, unverändert. Sie liegen am Boden des Kolbens oder der Retorte und werden gesammelt (Seite 9).

Wege der Aufsaugung in das Blut gelangen. Ich halte es nicht für unmöglich, dass die von Struve gefundene Rhodanwasserstoffsäure nicht im Blute präexistirte, sondern vielmehr erst *post mortem* in Folge der Zersetzung von Albuminaten sich gebildet hat. Dass im Blute von mit Blausäure Vergifteten beim Eintritt der Fäulniss (durch den Schwefelwasserstoff) sich Rhodanverbindungen bilden können, dürfte Niemand bezweifeln. Weil normales Blut bei der Destillation ein Rhodanwasserstoffsäure enthaltendes Destillat liefern kann, so räth Struve bei Untersuchungen von Blut auf Blausäure zwei Parallelversuche anzustellen, einmal das Destillat ohne Zusatz von Schwefelammonium einzudampfen und mit Eisenchlorid zu prüfen, das andere Mal nach Zusatz von Schwefelammonium das Eindampfen und die Prüfung vorzunehmen. Bleibt im ersten Falle die Flüssigkeit farblos und färbt sie sich im zweiten Falle, so sei, wie Struve meint, im Blute kein Rhodan enthalten, anderen Falls enthielte das Blut diese Verbindung. Dieser Ansicht kann ich mich nicht anschliessen. Da die geringsten Spuren von Schwefelwasserstoff im Untersuchungsobjecte bei Blausäurevergiftungen Rhodanverbindungen liefern müssen, so spricht der Eintritt der Rhodanreaction in dem ohne Zusatz von Schwefelammonium eingedampften Destillate nicht nur für Rhodan aus dem Speichel, sondern auch für Blausäure. Uebrigens dürfte man bei der Destillation von Blut mit Weinsäure so minimale Mengen von Rhodanwasserstoffsäure erhalten, dass diese in den meisten Fällen bei gerichtlichen Untersuchungen wohl nicht in Betracht kommen können. Ausserdem hat Kellner in meinem Laboratorium gefunden, dass dieselbe Methode, welche bei Untersuchungen auf Blausäure die Ferrocyanwasserstoffsäure auszuschliessen gestattet, auch die Rhodanwasserstoffsäure zu beseitigen vermag. Wenn man die saure Flüssigkeit mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Calcium neutralisirt, dann vorsichtig destillirt, so geht Rhodan nicht in das Destillat über. Dragendorff hat (nach einer gütigen brieflichen Mittheilung an mich) auch im Destillate von Menschenblut Spuren von Rhodanwasserstoffsäure nachgewiesen. Kellner konnte aus ungefähr 300 g frischen menschlichen Blutes (von zwei Enthaupteten) kein Destillat erhalten, in welchem Rhodan nachweisbar war und ebenso wenig gelang ihm der Nachweis dieser Verbindung im Rinder- und Ziegenblute, von welchen ansehnliche Quantitäten sowohl in vollkommen frischem Zustande als auch im Stadium der Fäulniss untersucht wurden. Ich will hier beiläufig bemerken, dass in der im Handel vorkommenden, aus Gaswasser dargestellten Ammoniakflüssigkeit nicht selten geringe, aber deutlich nachweisbare Mengen von Rhodanammonium enthalten sind. Man hüte sich deshalb, durch die Ammoniakflüssigkeit oder das Schwefelammonium dem zu prüfenden Destillate Rhodan mitzutheilen.

Untersuchung auf Alkaloide.

Vergiftungen durch giftige Alkaloide kommen nicht häufig vor, theils weil diese Gifte dem grösseren Publicum wenig bekannt und schwierig zugänglich sind, theils weil Diejenigen, die ihre Wirkungen kennen und denen sie zu Gebote stehen, sie in der Regel nicht zur Selbstvergiftung benutzen. Diesen ist nämlich auch die Blausäure zur Hand, oder sie können sich dies Gift verschaffen, das den Tod schneller und unter geringeren Martern herbeiführt. In dem Falle, wo daran gelegen ist, den Verdacht einer Selbstvergiftung nicht aufkommen zu lassen oder es doch höchst schwierig, wenn nicht unmöglich zu machen, eine Selbstvergiftung zu constatiren (Lebensversicherung!), sind diejenigen Alkaloide ganz an ihrem Platze, deren sichere Nachweisung dem Chemiker kaum gelingt. Diese Alkaloide sind deshalb auch höchst gefährliche Waffen für das Verbrechen des Giftmordes und würden noch weit gefährlichere sein, wenn ihr Geschmack nicht oft die Anwendung erschwerte. Was vorstehend für die Alkaloide gesagt ist, gilt auch für diejenigen Pflanzenstoffe, welche, obgleich keine Alkaloide, doch hinsichtlich ihrer Wirkung den giftigen Alkaloiden gleichen, so für das Pikrotoxin, Digitalin und das Cantharidin, den giftigen, blasenziehenden Bestandtheil der spanischen Fliegen.

Mit den Präparaten aus Pflanzensubstanzen, welche ihre giftige Wirkung Alkaloiden oder den genannten, ähnlich wirkenden Stoffen verdanken, verhält es sich im Allgemeinen nicht anders; sie sind zu wenig gekannt, zu schwierig zugänglich und der Geschmack ist meistens noch auffallender.

Dass aber die Aufsuchung der fraglichen Gifte Gegenstand gerichtlich-chemischer Untersuchung werden kann, dafür giebt es hinreichende Beweise. Man erinnere sich, dass ein englischer Arzt (Palmer) Strychnin, ein französischer (de la Pommerais) Digitalin, ein deutscher (Jahn) Coniin zum Verbrechen des Giftmordes benutzte. In Berlin starben vier Personen an dem Genusse von *Tinctura Colchici*, die sie aus dem Hause eines Arztes gestohlen und für bitteren Branntwein gehalten hatten. Hier in Braunschweig mischte ein Dienstmädchen Krähenaugenpulver (*Pulvis nucum vomicarum*) der Sauce bei, die zum Aufwärmen von Rinderbraten diente; natürlich blieb es nur bei dem Versuche der Vergiftung, da der bittere Geschmack des Bratens es unmöglich machte, ihn

zu verspeisen. Eine Vergiftung mit Strychnin hat erst kürzlich hier stattgefunden. In Folge einer Wette wurde von einem Knaben Tabacksauce getrunken und dadurch Vergiftung herbeigeführt.

Es ist wahr, dass wir für die meisten giftigen Alkaloide, in reinem Zustande, höchst charakteristische chemische Erkennungsmittel besitzen, nicht weniger charakteristische als für die Blausäure, für Phosphor und andere anorganische Gifte — ich werde unten den Beweis dafür liefern —, aber die Abscheidung höchst kleiner Mengen derselben aus Speisen, Contentis u. s. w., in möglichst reinem Zustande, erfordert einen sachkundigen, verständigen Arbeiter. Die Abscheidung in möglichst reinem Zustande ist aber durchaus nothwendig, weil eine, oft sehr geringe Beimengung anderer Stoffe, die Erkennungsmittel trügerisch machen kann. Die erfolgreiche Prüfung mit den Erkennungsmitteln gelingt nur einer Hand, welche geübt ist, mit kleinsten Mengen Substanz zu arbeiten.

Zur Ermittelung der giftigen Wirkung des abgeschiedenen organischen Gifts, die begreiflich von der grössten Wichtigkeit ist, und deshalb zur Feststellung der Natur des fraglichen Gifts neben den chemischen Erkennungsmitteln mit Vortheil benutzt werden kann, genügt gewöhnlich die bei der Untersuchung resultirende Menge nicht, und in Bezug auf das allgemeine chemische Verhalten gleichen sich die Alkaloide.

Für das Atropin kommt die pupillenerweiternde Wirkung, für das Cantharidin seine blasenziehende Wirkung zu statten; für Pikrotoxin, Digitalin und Cantharidin, dass sie sich bei der Untersuchung an einem anderen Orte finden, als die Alkaloide, das Colchicin ausgenommen.

In der Regel ist glücklicher Weise die Lage der Dinge bei Vergiftungen mit unseren fraglichen Giften der Art, dass über die Natur des Gifts schon vor der chemischen Untersuchung ein Zweifel nicht obwaltet, und die chemische Untersuchung hat dann nur darzuthun, dass das Gift im Körper u. s. w. wirklich vorhanden war. Deshalb ist die chemische Untersuchung hier oft mehr von wissenschaftlichem Interesse als von praktischer Bedeutung. In der Affaire Bocarmé (Belgien) wusste man, dass der Mörder (Graf Bocarmé) sich mit der Bereitung von Nicotin befasst hatte — er hatte Chemie studirt, um die Darstellung des Alkaloids zu lernen — und, so viel mir bekannt, wurde auch noch von dem Gifte in einer Flasche gefunden. Das Gift war gewaltsam eingegossen worden. In der Affaire Jahn (Anhalt-Dessau) wurden ebenfalls, wenn ich nicht irre, Ueberreste des Coniins in einer Flasche aufgefunden. Auch die oben erwähnte Vergiftung durch *Tinctura Colchici* war schon vor der chemischen Untersuchung so gut wie zweifellos erwiesen; bei dem Versuche der Vergiftung mit Krähenaugen wurden Ueberreste des Pulvers gefunden und Körnchen des Pulvers in der Speise erkannt. Kommen Vergiftungen durch Verwechselungen vor, so fehlt es an Fingerzeigen dafür nicht, und ist meistens noch von dem Gifte vorhanden oder wird es in Substanz in dem Magen u. s. w. angetroffen. Hierher gehören z. B.

die Verwechslungen des Schierlings (*Conium maculatum*) mit Petersilie, des Bilsenkrautsamens (*Semen Hyoscyami*) mit Petersiliensamen, der Wurzel des Wasserschierlings (*Cicuta virosa*) mit Selleriewurzel, der Beeren der Tollkirsche (*Atropa Belladonna*) mit unschuldigen Beeren. Doch kommen auch Fälle vor, wo es an jedem Fingerzeige fehlt. In solchen Fällen ist die Aufgabe des Gerichtschemikers eine höchst schwierige und oft nicht zu lösende.

Die Abscheidung des Gifts in möglichst reinem Zustande ist, wie oben angedeutet, die Aufgabe, welche die Chemie in unserem Falle zunächst zu lösen hat, dann muss, wenn irgend möglich, ermittelt werden, welches Gift vorliegt.

Für die Abscheidung kommen hauptsächlich die folgenden Eigenschaften und das folgende Verhalten in Betracht.

Die Alkaloide sind entweder flüssig und dann flüchtig, mit Wasser destillirbar, so das Nicotin und Coniin, oder sie sind starr und dann nicht flüchtig, in dem gewöhnlichen Sinne des Wortes, so Morphin, Strychnin, Veratrin, Atropin u. s. w. Auch Digitalin, Pikrotoxin und Cantharidin sind nicht flüchtig.

Wasser wirkt auf die meisten Alkaloide nur wenig lösend; aber einige werden sogar von kaltem Wasser leicht gelöst (Colchicin, Curarin). Pierotoxin wird von heissem Wasser leicht aufgenommen, Cantharidin ist in Wasser so gut wie unlöslich, ebenfalls Digitalin.

Von Alkohol (auch starkem Weingeist) und von Amylalkohol werden alle Alkaloide gelöst, namentlich in der Wärme.

In Aether, Benzin, Petroleumäther [1]) sind einige Alkaloide reichlich, andere nur in geringer Menge oder gar nicht löslich; krystallinisches Morphin ist so gut wie unlöslich in Aether, Benzin Petroleumäther; Narcein und Curarin sind in diesen Flüssigkeiten vollkommen unlöslich.

Die Salze der Alkaloide sind zum Theil in Wasser sehr löslich, zum Theil wenig löslich oder fast unlöslich. Die wenig löslichen, oder fast unlöslichen, werden aber mit Leichtigkeit von säurehaltigem Wasser gelöst, zu sauren Salzen.

Alkalische Basen und kohlensaure Alkalimetallsalze machen das Alkaloid aus den Salzen und deren wässerigen Lösungen frei, fällen gewöhnlich aus den letzteren das Alkaloid; das abgeschiedene Morphin wird aber von Natronlauge oder Kalilauge wieder gelöst.

Schüttelt man die alkalisch gemachte wässerige Lösung eines Alkaloidsalzes mit Amylalkohol, so wird das Alkaloid von diesem aufgenommen, und diese Lösung trennt sich von der wässrigen Flüssigkeit. Auch

---

[1]) Unter Benzin (*Benzinum Petrolei* der deutschen Pharmacopoe) versteht man bekanntlich die durch Destillation aus dem amerikanischen Petroleum gewonnene zwischen 60 und 80° C. siedende Flüssigkeit; Petroleumäther (*Aether Petrolei* der Pharmacopoe) ist der zwischen 50 und 60° C. siedende Theil des amerikanischen Petroleums.

Aether nimmt aus alkalischer Lösung die Alkaloide auf. Curarin wird weder von Amylalkohol noch von Aether seiner alkalischen wässerigen Lösung entzogen. Narcein geht aus seiner alkalischen Lösung nur zum Theil in Amylalkohol, nicht in Aether über. Morphin lässt sich nur unter gewissen Umständen aus alkalischer Lösung in geringer Menge in Aether überführen. Einer alkalischen wässerigen Lösung von Pikrotoxin und Cantharidin wird das Pikrotoxin und Cantharidin durch Aether und Amylalkohol nicht entzogen.

Alkohol und Weingeist lösen die Alkaloidsalze; dadurch ist eine Trennung derselben von den in Alkohol und Weingeist unlöslichen Ammoniumsalzen und, begreiflich, auch von anderen in Weingeist unlöslichen Stoffen zu ermöglichen.

Aether und Amylalkohol lösen im Allgemeinen die Alkaloidsalze nicht. Man kann einem Alkaloidsalze, oder einer wässerigen (sauren) Lösung desselben, durch Behandeln oder Schütteln mit Aether oder Amylalkohol, Stoffe entziehen, die in diesen löslich sind, und schüttelt man die Lösung eines Alkaloids in Aether oder Amylalkohol, mit säurehaltigem Wasser, so entsteht eine saure wässerige Lösung von Alkaloidsalz unter dem Aether oder Amylalkohol und diese halten die in ihnen löslichen Stoffe zurück. Von diesem Verhalten macht das Colchicin eine Ausnahme, es geht aus saurer Lösung in Aether und Amylalkohol über. Ebenso Digitalin, Pikrotoxin, Cantharidin. Was für Aether und Amylalkohol gesagt ist, gilt im Allgemeinen auch für Benzin und Petroleumäther, mit der Einschränkung, dass letzterer eine viel geringere Anzahl von Alkaloiden aufnimmt, wie Aether, Amylalkohol und Benzin.

Beim Verdampfen oder Verdunsten der Aether-, Weingeist-, Amylalkohol-, Benzin-, Petroleumäther-Lösungen der Alkaloide bleiben die letzteren zurück, krystallisirt, wenn sie leicht krystallisiren.

Wie die Alkaloide gegen Lösungsmittel sich im Allgemeinen übereinstimmend verhalten, so zeigen sie auch gleiches Verhalten gegen manche Reagentien (Gruppenreagentien).

Die wässerigen, eventuell durch eine Spur Säure (Salzsäure) bewerkstelligten Lösungen der Alkaloidsalze, eben so die Lösungen der in Wasser ziemlich löslichen Alkaloide selbst, geben, mit seltenen Ausnahmen, sämmtlich die folgenden Reactionen.

Phosphormolybdänsäure [1]) erzeugt amorphe, meistens gelblich gefärbte Niederschläge, von welchen einige innerhalb der Flüssigkeit nach einiger Zeit in Folge einer Reduction der Molybdänsäure grünlich oder

---

[1]) Man sättigt zur Darstellung derselben eine wässerige Lösung von kohlensaurem Natrium mit reiner Molybdänsäure, fügt der Flüssigkeit auf je 5 Thle. der Säure 1 Thl. krystallisirtes phosphorsaures Natrium hinzu, verdunstet zur Trockne, schmilzt, löst in Wasser und setzt nach dem Filtriren so viel Salpetersäure hinzu, dass die Lösung gelb gefärbt erscheint.

bläulich werden (de Vry, Sonnenschein). Auch Digitalinlösungen werden durch dieses Reagens gefällt.

Phosphorwolframsäure [1]) giebt ähnliche, aber im Ganzen weniger beständige und auch leichter lösliche Niederschläge, wie Phosphormolybdänsäure (Scheibler).

Phosphorantimonsäure [2]) erzeugt amorphe, meistens weisse Niederschläge (Schulze).

Kaliumwismuthjodid [3]) erzeugt orangerothe, meistens amorphe Niederschläge (Dragendorff).

Kaliumcadmiumjodid und Kaliumzinkjodid [4]) rufen meistens anfangs amorphe und weisse, allmälig gelblich und krystallinisch werdende Niederschläge hervor (Marmé, Dragendorff). Ebenso Kaliumquecksilberjodid [5]) (Planta u. Delffs).

Platinchloridlösung (neutrale) erzeugt gelbe, oft körnig krystallinische, dem Platinsalmiak ähnliche Niederschläge.

Goldchloridlösung (neutrale) giebt ähnliche, oder flockige, meist heller gelbe Niederschläge.

Quecksilberchloridlösung bringt weisse oder gelbliche, anfangs meistens amorphe, nach und nach krystallinisch werdende Fällungen hervor.

Gerbstofflösung (Lösung von Tannin, Gerbsäurelösung) bringt weisse oder gelbliche flockige Niederschläge hervor. In Lösungen von Morphinsalzen entsteht keine oder nur eine unbedeutende Fällung.

Jodlösung (Lösung von Jod in Jodkaliumlösung [6]) bewirkt flockige braune (verschieden dunkle) Fällungen (Wagner).

Was nun die charakteristischen, die unterscheidenden Eigenschaften und Erkennungsmittel der einzelnen verschiedenen Alkaloide betrifft, so lässt sich darüber das Folgende sagen. Man wird es nicht tadeln, dass ich das Verhalten, welches dieselben mit anderen Alkaloiden theilen, aber mit besonderer Rücksicht auf das betreffende Alkaloid, wiederhole.

Das Nicotin, das Alkaloid des Tabaks, ist eine ölige farblose, an der Luft bald gelb werdende und nach und nach verharzende Flüssigkeit

---

[1]) Man bereitet sich dieses Reagens dadurch, dass man zu einer Lösung von gewöhnlichem wolframsaurem Natrium etwas officinelle Phosphorsäure hinzufügt.

[2]) Man fügt zu 3 Vol. einer ziemlich concentrirten wässrigen Lösung von phosphorsaurem Natrium 1 Vol. Antimonsuperchlorid.

[3]) Man löst Wismuthjodid in einer warmen und concentrirten wässerigen Lösung von Jodkalium und vermischt diese Lösung mit noch einmal so viel derselben Jodkaliumlösung, als zur Lösung des Wismuthjodides erforderlich war.

[4]) Die Reagentien werden aus Jodcadmium resp. Jodzink wie das Kaliumwismuthjodid bereitet.

[5]) Man löst Quecksilberchlorid in Wasser und setzt so viel einer Lösung von Jodkalium hinzu, dass der anfangs entstehende Niederschlag sich wieder auflöst.

[6]) Man löst einige Körnchen Jodkalium in Wasser und setzt ein wenig Jod zu, so dass eine braune Lösung entsteht.

von schwachem Geruche. Man sagt wohl, dass es nach Taback rieche, aber was nennt man Tabacksgeruch? mir hat der Geruch desselben, namentlich in verdünntem Zustande, stets etwas ätherartiges. Der Geschmack ist brennend scharf.

Es wird leicht von Aether und Weingeist, Amylalkohol, Benzin und Petroleumäther gelöst und auch von Wasser ziemlich leicht aufgenommen. Die weingeistige Lösung färbt Curcumapapier braun.

Es geht bei der Destillation mit Wasser über; für sich destillirt, wird es zum Theil zersetzt.

Mit den Säuren bildet das Nicotin Salze, welche nicht flüchtig sind, von Wasser (eventuell angesäuertem) und von Weingeist, nicht von Aether (Benzin, Petroleumäther und Amylalkohol) gelöst werden. Schüttelt man die wässerige Lösung derselben mit Natronlauge und Aether, so geht das freigemachte Alkaloid in den Aether über und bleibt beim Verdunsten der Aetherlösung als ölige Tropfen zurück. Es ist zweckmässig, das Verdunsten an einer warmen Stelle vorgehen zu lassen, z. B. das Schälchen mit der Lösung auf einen warmen Ziegelstein zu stellen [1]). Lässt man bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so verdichtet sich Wasser in Folge der Verdunstungskälte; es bleibt eine wässerige Flüssigkeit, in welcher ölige Tropfen schwimmen. Man kann auch der Aetherlösung vor dem Verdunsten etwas geschmolzenes Chlorcalcium in Stücken zusetzen, um dem Aether das aufgenommene Wasser zu entziehen. Ebenso nehmen Petroleumäther, Benzin, Amylalkohol aus der wässerigen Alkaloidlösung oder aus einer alkalisch gemachten Lösung eines seiner Salze das Alkaloid auf.

Destillirt man die Salze des Alkaloids mit Natronlauge, so resultirt ein nicotinhaltiges Destillat. Man thut wohl, dem Rückstande, wenn er sehr concentrirt geworden, etwas Wasser zuzusetzen und wieder zu destilliren, um die ganze Menge des Nicotins in das Destillat zu bringen.

Neutralisirt man ein nicotinhaltiges Destillat mit Oxalsäure, so verschwindet der Geruch und verdampft man, so bleibt oxalsaures Nicotin zurück, neben oxalsaurem Ammon, wenn Ammoniak gleichzeitig im Destillate sich befand, was gewöhnlich der Fall. Alkohol löst das oxalsaure Nicotin, lässt das oxalsaure Ammon ungelöst (Trennung von Ammon). Bei dem Verdampfen der weingeistigen Lösung erhält man das oxalsaure Nicotin in Krystallen.

Wird zur Neutralisation eines nicotinhaltigen Destillats eine andere Säure als Oxalsäure genommen, z. B. Weinsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, so resultirt natürlich das betreffende Salz beim Verdampfen, aber bei der Anwendung von Schwefelsäure kann Verkohlung stattfinden, wenn ein Ueberschuss der Säure vorhanden. Das salzsaure Salz bleibt beim Verdunsten seiner Lösung als eine gelbliche, firnissartige,

[1]) Man erinnere sich dabei, dass der Aether schon bei 35° C. siedet und dass das Verdunsten unterhalb des Siedepunkts erfolgen muss.

völlig amorphe Masse zurück, die erst nach längerer Zeit (wahrscheinlich in Folge einer Zersetzung) krystallinisch wird und dann, unter dem Mikroskope betrachtet, quadratische, kreuz- und dolchförmige Massen darstellt (Unterschied von Coniin. Dragendorff und Zalewsky).

Löst man ein Nicotinsalz in Wasser, so bleibt beigemengtes Fett zurück; auch durch Auswaschen mit Aether (oder Petroleumäther, Benzin, Amylalkohol) lässt sich dies entfernen.

Gegen Reagentien verhalten sich Nicotin und Nicotinsalze wie folgt. Goldchlorid bringt in wässeriger Nicotinlösung einen röthlichgelben, im Uebersehuss von Nicotin leicht löslichen Niedersehlag hervor. — Platinchlorid einen gelben Niedersehlag; das Nicotin muss hierzu natürlich völlig frei sein von Ammoniak, also durch hinreichend langes Erwärmen oder durch Auflösen eines Salzes in Weingeist oder durch Schütteln seiner Lösung in Aether, Petroleumäther oder Benzin mit Wasser davon befreit sein. — Die Nicotinlösung fällt neutrales und basisches essigsaures Blei, essigsaures Kupfer, Kobaltchlorür und viele andere Metallsalze. — Giebt man zu Nicotinlösung Jodlösung, so entsteht erst ein gelber Niedersehlag, der nach einiger Zeit verschwindet; auf grösseren Zusatz von Jodlösung scheidet sich ein starker kermesbrauner Niedersehlag aus (Ammoniak entfärbt Jodlösung). — Gerbstofflösung erzeugt mit Nicotinlösung einen starken weissen Niederschlag.

Eine neutrale Lösung von salzsaurem Nicotin giebt mit Platinchlorid einen röthlichgelben, krystallinischen, in Wasser sehwer löslichen, in Weingeist und Aether unlöslichen Niederschlag von salzsaurem Nicotin-Platinchlorid. Aus einer verdünnten Lösung schiessen ziemlich grosse Prismen an. War das Nicotin ammoniakhaltig, so bildet sich unter den erwähnten Umständen sogleich Platinsalmiak; nach rasehem Abfiltriren desselben entsteht dann allmälig die erwähnte Verbindung. In Lösungen, welche in 5000 Thln. 1 Thl. des Alkaloids enthalten, entsteht durch Platinchlorid nur noch eine geringe Trübung (Dragendorff und Zalewsky).

Goldchlorid fällt die neutrale Lösung der Nicotinsalze gelb, flockig, in Salzsäure sehwer löslich (in Lösungen von 1 : 10000 entsteht erst nach einigem Stehen eine sehwache Trübung). — Jodlösung fällt kermesbraun; Gerbstofflösung schwach weisslich; Grenze der Fällbarkeit bei 2 : 1000. — Queeksilberchlorid ebenso; Grenze der Fällbarkeit bei 1 : 1000. — Kaliumquecksilberjodid verursacht einen gelblichweissen Niederschlag; bei einer Verdünnung der Alkaloidsalzlösung von 1 : 15000 entsteht nur noch eine weissliche Trübung. — Phosphormolybdänsäure und Kaliumwismuthjodid rufen in sauren Salzlösungen gelbe Niedersehläge hervor; durch Phosphormolybdänsäure entsteht bei 1 : 40000 Verdünnung nur noch eine sehwache, durch Kaliumwismuthjodid bei derselben Verdünnung noch eine deutliche Trübung (Dragendorff und Zalewsky [1]).

[1]) Absolute Menge der für die Reaktionen angewandten Alkaloidsalzlösung: je $^1/_{10}$ cbcm.

Setzt man zu einer ätherischen Lösung von Nicotin eine ätherische Lösung von Jod, so scheidet sich zuerst ein braunrothes harziges Oel, welches allmälig krystallinisch wird, ab und dann krystallisiren aus der Lösung rubinroth durchscheinende, im roflectirten Lichte dunkelblau schillernde Nadeln heraus, welche nicht selten 1 bis 2 Zoll lang sind (Roussin). Dio Reaction ist charakteristisch für Nicotin, erfordert aber leider einen ziemlichen Aufwand an Material. In einer Lösung des Nicotins von 1 : 100 entstanden schon weuige Minuten nach Zusatz eines gleichen Volumens Jodlösung halbzollange Krystalle. Eino Lösung von 1 : 150 trübte sich anfangs auf Zusatz der Jodlösung, gab dann deu amorphen Niederschlag und nach vier Stunden lange Krystallnadeln. In einer Lösung von 0·08 g Nicotin in 40 g Aether (1 : 500) verursachte die Jodlösung anfangs keinen Niederschlag, aber nach vior Stunden hatte sich ein krystallinisches Sediment gebildet, dessen einzelne Nadeln zolllang und darüber waren (Dragendorff, Zalewsky).

Das Nicotin ist durch seine Flüchtigkeit besonders charakterisirt, deshalb mit dem Coniin zu verwechseln, das sich aber durch den Geruch, durch die geringere Löslichkeit in Wasser, geringere Fällbarkeit, Krystallisirbarkeit seiner salzsauren Verbindung u. s. w. davon unterscheidet.

Das Coniin, das Alkaloid des Schierlings ist, wie das Nicotin, eine ölige, farblose, an der Luft gelb werdende Flüssigkeit. Sein Geruch ist widrig, betäubend, für mich entschieden mäuseharnähnlich, weit stärker und auffallender als der des Nicotins; der Geschmack ist scharf, widrig.

Es wird von Weingeist und Aether, Benzin und Petroleumäther leicht gelöst, aber von Wasser in weit geringerer Menge aufgenommeu als das Nicotin. Beim Schütteln mit nicht zu viel Wasser zertheilt es sich deshalb in Tröpfchen und kommt als eine ölige Haut auf die Oberfläche, und zersetzt man die nicht zu verdünnte Lösung eines seiner Salze mit Natronlauge, so wird die Flüssigkeit milchicht trübo, indem sich das Coniin wie ein ätherisches Oel, in Tröpfchen ausscheidet, dic beim ruhigen Stehen zu einer öligen Schicht an der Oberfläche zusammenlaufen.

Die klare wässerige Lösung des Coniins trübt sich schon bei gelindem Erwärmen. Dadurch unterscheidet sich das Alkaloid wesentlich vom Nicotin. Selbst wenn dio Lösung nicht ganz klar ist, bemerkt man beim Erwärmen die eintretende starke Trübung ganz deutlich.

Beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in Aether, Petroleumäther u. s. w. bleibt es als ölige Tropfen zurück, gelblich gefärbt.

Streicht man seine weingeistige Lösung auf Curcumapapier, so entsteht eine bleibende starke Bräunung, dio sich ins Purpurrotho zieht.

Es coagulirt das Eiweis in einer Eiweisslösung. So wird wenigstens behauptet; ich bin zweifelhaft, ob nicht die Trübung durch das Wasser der Lösung bewirkt wird.

Mit Wasser und Säuren zusammengebraeht, bildet das Coniin Salze, indem der starke Geruch des Alkaloids verschwindet. Die Lösungen der Salze färben sieh beim Verdampfen, selbst in gelinder Wärme, oder sehon

bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft namentlich bei Säureüberschuss roth, dann violett, grün und blau, schliesslich bräunlich und der Rückstand enthält etwas Ammonsalz. Sind stärkere Säuren im Ueberschusse vorhanden, namentlich Schwefelsäure, so wirkt dieser Ueberschuss zerstörend. In Wasser (eventuell saurem) und in Weingeist sind die Salze leicht löslich, von Aether werden sie nicht gelöst oder doch nur in sehr geringer Menge. Nach einer Angabe soll schwefelsaures Coniin in Aether etwas löslich sein. In Benzin und Petroleumäther sind die Salze unlöslich. Die Salzlösungen riechen schwach nach Coniin.

Aus den Lösungen der Salze wird das Alkaloid durch Natronlauge in Freiheit gesetzt; es zeigt sich der charakteristische Geruch desselben [1]). Beim Schütteln der alkalischen Flüssigkeit mit Aether, Petroleumäther oder Benzin nehmen diese das Coniin auf. Bei der Destillation der alkalischen Flüssigkeit geht das Alkaloid mit Wasser über. Neutralisirt man das Destillat mit Oxalsäure (ein Uebersehuss der Säure schadet nicht) und verdampft man, so resultirt oxalsaures Coniin, das von Alkohol gelöst wird, während oxalsaures Ammon, wenn es vorhanden, ungelöst bleibt (Befreiung von Ammoniak).

Löst man eine Spur Coniin in einem Uhrschälchen oder auf einem Objectgläschen in einem oder zwei Tropfen concentrirter Salzsäure und lässt die Lösung eintrocknen, so hinterbleibt salzsaures Coniin. Dieses erscheint unmittelbar nach dem Eindunsten unter dem Mikroskope bei etwa 180 bis 250 maliger Vergrösserung betrachtet, in Form von nadel- oder säulenförmigen, zu Drusen sternförmig zusammengelagerten oder balkengerüstartig in einander gewachsenen, mitunter auch dendritischen, moos- oder schilfartigen Krystallen, welche meistens farblos, selten blassgelblich sind. Enthielt das Coniin Ammoniak, so sind diesen Krystallen Krystalle des Chlorammoniums beigemengt, die leicht an ihrem regulären Habitus von den Coniinsalzkrystallen unterschieden werden können. Mittelst des Polarisationsmikroskopes betrachtet, zeigen die Krystalle des salzsauren Coniins — nicht die des Chlorammoniums — ein hübsches Farbenspiel, sie sind doppeltbrechbar. Angehaucht zerfliessen die Krystalle, und riechen nach Coniin; beim Stehenlassen im Exsiccator tritt bald wieder Krystallisation ein. Lässt man die Krystalle längere Zeit an

---

[1]) Zalewsky ist der Ansicht, dass der Mäuseharngeruch dem Coniin nicht eigenthümlich sei, sondern von Verunreinigungen, vielleicht auch Zersetzungsproducten des Alkaloids herrühre. Bei Versuchen, dasselbe aus dem Schierlingskraute abzuscheiden, nahm Zalewsky während und nach der Verdunstung der muthmaasslichen Lösung desselben (in Petroleumäther) den eigenthümlichen Geruch in auffallendem Grade wahr und dennoch gelang es ihm nicht, das Coniin chemisch nachzuweisen. Er hält es nicht für möglich, dass die chemisch nicht nachweisbaren Spuren des Alkaloids den so intensiven Geruch haben bedingen können, besonders da in Fällen, wo sich das Alkaloid deutlich chemisch nachweisen liess, ein weit schwächerer Geruch und kein Mäuseharngeruch auftrat. Je reiner das Alkaloid ist, um so weniger soll es nach Zalewsky riechen.

der Luft stehen, so zersetzen sie sich allmälig. Unter dem Mikroskope erscheinen sie dann als würfelförmige, oder oktaëdrische, oder tetraëdrische, oft kreuz- oder dolchförmige Krystalle, denen ähnlich, die bei der Zersetzung des salzsauren Nicotins entstehen (s. oben). Sie sind meistens in amorphen, gelblichen Massen eingebettet und wirken auf das polarisirte Licht nicht ein (Dragendorff und Zalewsky). Die Schnelligkeit, mit welcher diese Veränderung sich vollzieht, ist von der Dicke der Schicht abhängig, in welcher das salzsaure Coniin auf dem Uhrschälchen oder Objectgläschen aufliegt. Je dünner diese Schicht, um so schneller erfolgt die Umwandelung und umgekehrt. Ich habe in gar nicht sehr dickschichtigen Präparaten oft noch nach Wochen normale, doppeltbrechende Krystalle des salzsauren Coniins erkennen können.

Das Coniin und seine Salze verhalten sich gegen die Gruppenreagentien qualitativ im Wesentlichen völlig gleich dem Nicotin und den Nicotinsalzen, aber die Coniinniederschläge sind im Allgemeinen viel leichter löslich, als die entsprechenden Nicotinniederschläge. Aus diesem Grunde werden bei Verdünnungen, bei welchen Lösungen von Nicotin und Nicotinsalzen noch durch Reagentien deutlich gefällt werden, durch dieselben Reagentien in Coniin- oder Coniinsalzlösungen keine Fällungen mehr hervorgebracht. Eine für die Unterscheidung beider Alkaloide höchst wichtige Thatsache, auf welche Dragendorff und Zalewsky zuerst aufmerksam gemacht haben. Namentlich gross sind die Differenzen in der Fällbarkeit gegenüber Goldchlorid und Platinchlorid. Ein charakteristisches Reagens für Coniin fehlt noch.

In Goldchloridlösung erzeugt das Coniin oder eine concentrirte Salzlösung desselben einen gelben Niederschlag, derselbe ist heller gefärbt, als der mit Nicotin entstehende. Auch Platinchlorid- und Quecksilberchloridlösungen werden durch Coniinlösungen gefällt. Bei den Reactionen ist natürlich auf Abwesenheit von Ammoniak zu sehen. Der Quecksilberchloridniederschlag ist weiss. Für diese Reagentien liegt die Grenze der deutlichen Reaction unter $^1/_{100}$ Verdünnung der Alkaloidlösung [1]); bei dieser Verdünnung giebt nur Platinchlorid noch eine spurenhafte Trübung und auch dieses nur in völlig neutraler Lösung.

Kaliumwismuthjodid bringt einen orangerothen, auch beim Stehen amorph bleibenden Niederschlag hervor. Die Grenze der Reaction liegt unter $^1/_{6000}$ Verdünnung der schwefelsauren Coniinlösung.

Phosphormolybdänsäure erzeugt einen amorphen, gelblichen Niederschlag; bei $^1/_{6000}$ Verdünnung der schwefelsauren Coniinlösung ist die Reaction kaum noch sicher wahrzunehmen.

Kaliumquecksilberjodid ruft einen weisslichen Niederschlag hervor; die Reaction erreicht in neutraler wässeriger Lösung ihre Grenze bei $^1/_{1000}$ Verdünnung. In schwefelsäurehaltiger Lösung liegt die Grenze der Empfindlichkeit schon bei $^1/_{800}$ Verdünnung.

---

[1]) Absolute Menge der Alkaloidlösung: je $^1/_{10}$ cbcm (S. 36, Anm.).

Gerbsäure giebt eine weissliche Fällung. Bei $^1/_{100}$ Verdünnung der Coniinlösung entsteht nur noch eine schwache Trübung.

Giebt man zu Coniin, das in Wasser gelöst ist, Jodlösung, so entstoht eine kormosbraune Fällung. Bei geringer Menge Jodlösung entsteht eine schwefelgelbe Trübung und die Flüssigkeit entfärbt sich bald. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist sehr bedeutend. In Lösungen von $^1/_{8000}$ tritt dieselbe noch sehr deutlich ein und die Grenze der Empfindlichkeit liegt über $^1/_{10000}$ (Dragendorff und Zalewsky).

Giesst man zu mit Wasser vermischtem Coniin nach und nach Chlorwasser, so soll eine weisse Trübung entstehen. Ich habe die Reaction nicht immer erhalten können.

Das Morphin, das wichtigste Alkaloid des Opiums, tritt in kleinen farblosen klinorhombischen Säulen oder als krystallinisches Pulver auf. Es ist in Wasser wenig löslich, weit mehr löslich in kaltem Weingeist, sehr löslich in heissem. Von Aether und Benzin wird es in krystallinischem Zustande fast nicht aufgenommen, wohl aber von heissem Amylalkohol. Aus seinen Salzlösungen wird es durch Ammoniak und kohlensaures Natrium anfangs amorph, bald krystallinisch werdend gefällt; ätzende Alkalien im Ueberschuss, z. B. Natronlauge, lösen es reichlich auf. Aus diesen Lösungen wird es durch Zusatz von Chlorammonium wieder abgeschieden. Der Alkalilösung wird es durch Schütteln mit Petroleumäther nicht, durch Aether und Benzin so gut wie nicht entzogen, aber durch Amylalkohol. Die Morphinsalze sind in Weingeist löslich. Salzsaures Morphin krystallisirt leicht in langen zarten Prismen, ist nicht leicht löslich in Wasser; essigsaures Morphin ist sehr leicht löslich.

Die wichtigsten Reactionen des Morphins sind die folgenden.

Trägt man Morphin in concentrirte Salpetersäure ein, so färbt sich diese blutroth. Die Farbe geht allmälig in Gelb über.

Erwärmt man Morphin in einem Schälchen mit concentrirter Schwefelsäure ziemlich stark, und bringt man, nach dem Erkalten, ein wenig verdünnte Salpetersäure mittelst eines Glasstabes hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit tief blutroth (Husemann). Noch besser gelingt die Reaction, wenn man die Schwefelsäure 24 Stunden kalt wirken lässt und dann eine Spur Salpetersäure hinzufügt. Die Empfindlichkeit dieser Reaction ist sehr gross. $^1/_{100}$ mg Morphin giebt noch eine deutliche Rosafärbung (Kauzmann).,— Verdünnt man, nach dem Erwärmen mit Schwefelsäure und Erkalten, mit Wasser, so färbt sich die Flüssigkeit auf Zusatz eines Körnchens rothen chromsauren Kaliums intensiv mahagonibraun (J. Otto).

Trägt man eine Mischung von Morphin oder Morphinsalz und Rohrzucker (etwa 1 : 4) in concentrirte Schwefelsäure, so wird diese dunkelroth. Enthält die Mischung 1 mg Morphin, so ist die Farbe der Reaction weinroth, bei einer Mischung mit $^1/_{10}$ mg noch deutlich rosenroth und bei einer solchen mit $^1/_{100}$ mg kaum noch wahrnehmbar. Auf Zusatz eines Tropfens Bromwasser bringt aber auch diese Mischung

nach einigen Minuten noch eine rosenrothe Färbung hervor (Schneider, Weppen).

Aus einer Lösung von Jodsäure machen Morphin und Morphinsalze Jod frei, das die Lösung gelblich oder bräunlich färbt, sich auch durch den Geruch zu erkennen giebt, am besten aber durch die Färbung nachzuweisen ist, welche es dem Schwefelkohlenstoffe oder Stärkekleister ertheilt. Man giebt Wasser und mehrere Tropfen Schwefelkohlenstoff (farblosen) in ein Glasröhrchen, setzt ein wenig Jodsäure zu und schüttelt. Der Schwefelkohlenstoff muss ungefärbt bleiben. Nach Zusatz von Morphin, oder einem Salze, und Schütteln, lagert sich der Schwefelkohlenstoff roth oder röthlich ab. Anstatt des Schwefelkohlenstoffs kann auch Chloroform genommen werden. Stärkelösung mit etwas Jodsäure versetzt wird durch Morphin und dessen Salze blau. Die Jodsäure-Reaction ist für Morphin sehr charakteristisch, da sie kein anderes Alkaloid giebt, und sie ist auch sehr empfindlich, namentlich bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff oder Chloroform. Mohr wendet statt der Jodsäure eine mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung von jodsaurem Kalium an [1]).

Eine möglichst neutrale Lösung eines Morphinsalzes, am besten eignet sich das salzsaure oder schwefelsaure Salz, wird durch neutrale Eisenchloridlösung königsblau gefärbt. Die Reinheit der Färbung ist durch die richtige Menge Eisenchlorid bedingt, dessen Lösung sehr verdünnt angewandt werden muss. Die Färbung zeigt sich am deutlichsten in einem Porzellanschälchen und hält sich ziemlich lange, wenn das Eisenchlorid nicht überschüssig ist, sonst geht sie bald in schmutziges Grün und Braun über. Mohr empfiehlt in die Morphinsalzlösung einen kleinen Krystall von Eisenammonalaun (schwefelsaures Eisenoxydammon) hineinzubringen. Die Reaction ist sehr charakteristisch, weil kein anderes Alkaloid sie hervorruft.

Uebergiesst man eine Spur trocknen Morphins oder trocknen Morphinsalzes mit einer Lösung von Molybdänsäure in concentrirter Schwefelsäure (Fröhde's Reagens [2]), so färbt sich diese nach einiger Zeit in Folge der Reduction der Molybdänsäure zu Molybdänoxyd prachtvoll violett. Die Farbe geht später in Blau, dann in ein schmutziges Grün über und verschwindet zuletzt bis auf ein schwaches Röthlich. Bei Zusatz von Wasser wird die Färbung augenblicklich zerstört (Fröhde). Die Reaction ist noch empfindlicher, als die Husemann'sche. Sie gestattet nach Dragendorff noch die Erkennung von $^1/_{200}$ mg Morphin. Aber sie ist nicht so charakteristisch wie die Husemann'sche Reaction, da auch andere Alkaloide die Lösung der Molybdänsäure blau färben.

[1]) Das Salz muss begreiflich völlig frei von Jodkalium sein. Seine wässerige mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung darf beim Schütteln mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform diese nicht färben.

[2]) Man löst reine Molybdänsäure oder molybdänsaures Natrium unter Erwärmung in concentrirter Schwefelsäure auf. Die Lösung, welche farblos sein muss, wird unmittelbar vor dem Versuche dargestellt. Fröhde empfiehlt in je 1 cbcm Schwefelsäure 5 mg molybdänsaures Natrium aufzulösen.

Fügt man zu einer mit wenig Eisenchlorid vermischten, verdünnten Lösung von rothem Blutlaugensalz (Ferridcyankalium, Kaliumeisencyanid) einen Tropfen der Lösung eines Morphinsalzes, so färbt sich die Flüssigkeit in Folge der Reduction des rothen Blutlaugensalzes zu gelbem Blutlaugensalz und der Bildung von Berlinerblau blau.

Erwärmt man eine Lösung von essigsaurem Morphin mit wenigen Tropfen einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silber, so entsteht ein grauer Niederschlag von metallischem Silber. Das Filtrat färbt sich auf Zusatz von Salpetersäure blutroth (Horsley).

Platinchloridlösung fällt die Lösung der Morphinsalze bei längerem Stehen orangegelb, körnig; Jodlösung rothbraun. Gerbstofflösung bewirkt keine Fällung oder höchstens eine sehr schwache nach einiger Zeit etwas stärker werdende Trübung.

Das Narcotin, auf welches man bei einer Vergiftung mit Opium treffen kann, krystallisirt sehr leicht in durchsichtigen perlglänzenden Prismen oder platten Nadeln des orthorhombischen Systems. Es ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Weingeist und unterscheidet sich von dem Morphin durch seine Löslichkeit in Aether und Benzin und Unlöslichkeit in essigsäurehaltigem Wasser [1]). Es kann daher sowohl durch Aether und Benzin als auch durch essigsäurehaltiges Wasser von dem Morphin getrennt werden. In Petroleumäther ist es fast unlöslich. Von dem Morphin (auch dem Codein und Thebain) ist es ferner dadurch unterschieden, dass es aus seiner sauren Salzlösung durch Chloroform mit Leichtigkeit aufgenommen wird. Ein interessantes Verhalten, auf welches Dragendorff zuerst aufmerksam gemacht hat und welches eine Trennung von den erwähnten Opiumalkaloiden und begreiflich auch von anderen Alkaloiden ermöglicht.

Aus einer verhältnissmässig kleinen Menge seiner Lösung in Aether oder Benzin schiesst es beim Verdunsten in verhältnissmässig grossen Prismen an.

Die Salze des Narcotins sind meistens unkrystallisirbar, wenig beständig und in Wasser und Weingeist leicht löslich.

Die wichtigsten Reactionen des Narcotins sind die folgenden.

Concentrirte Schwefelsäure löst in der Kälte Narcotin anfangs farblos, die Lösung wird nach einigen Minuten gelb, dann röthlichgelb und nach einigen Tagen himbeerfarben (Dragendorff). Verdunstet man (in einem Schälchen) die frisch bereitete Lösung in verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) sehr allmälig, so wird sie zuerst orangeroth, dann vom Rande aus blauviolett und schliesslich bei der Temperatur, bei welcher die Schwefelsäure zu verdampfen beginnt, intensiv rothviolett. Unterbricht man das Erhitzen vor dem Eintritt der violetten Färbung, so wird die Lösung in der Kälte langsam zart kirschroth. Die Blaufärbung tritt

[1]) Vorausgesetzt, dass dieses in je 2 cbcm nicht mehr als 3 bis 4 Tropfen Essigsäure enthält.

noch sehr deutlich ein, wenn die Schwefelsäurelösung noch $^1/_{2000}$ des Alkaloids enthält, bei geringerem Gehalte entsteht nur ein zartes Carmoisin (Husemann, Dragendorff).

Löst man Narcotin in kalter concentrirter Schwefelsäure und rührt man nach 1 bis 2 Stunden, mittelst eines Glasstabes, eine kleine Menge Salpetersäure ein, so kommt eine rothe Färbung zum Vorschein, welche allmälig immer schöner wird (Couerbe). Dieselbe Reaction erhält man beim Auflösen des Alkaloids in salpetersäurehaltiger Schwefelsäure (Erdmann's Mischung[1]).

Fröhde's Reagens löst grünlich. Nimmt man eine concentrirtere Lösung von molybdänsaurem Natrium (etwa auf 1 ebem Säure 1 eg Molybdänat, concentrirtes Fröhde'sches Reagens), so geht die grüne Färbung bald in ein schönes Kirschroth über (Dragendorff).

Das Codein ist im Opium enthalten; es krystallisirt aus Aether in kleinen wasserfreien farblosen nadelförmigen Krystallen, aus wässeriger Lösung in wasserhaltigen regelmässig gebildeten durchsichtigen Octaëdern oder orthorhombischen Säulen, welche oft von beträchtlicher Grösse sind. Es schmeckt bitter, ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Die Lösung reagirt stark alkalisch. Erwärmt man Codein mit Wasser, so schmilzt es vor seiner Lösung zu einer ölartigen Flüssigkeit. Alkohol, Aether und Benzin lösen es ebenfalls auf, in Petroleumäther ist es so gut wie unlöslich. Es kann daher vom Morphin durch Aether oder Benzin getrennt werden. Vom Narcotin unterscheidet es sich dadurch, dass es durch Ammoniak aus seinen Salzlösungen nicht gefällt wird. Aus einem Gemenge von Narcotin und Codein kann man das Codein dadurch isoliren, dass man die Salzlösung der Alkaloide mit übersehüssigem Ammoniak versetzt, vom Narcotin abfiltrirt und das Filtrat mit Aether oder Benzin schüttelt. Diese nehmen das Codein auf. Aus seiner sauren Salzlösung wird es von Chloroform nicht aufgenommen. Einer sauren wässerigen Lösung von Narcotin und Codein entzieht Chloroform daher nur das Narcotin. Amylalkohol entzieht es seiner sauren Lösung in nachweisbarer Menge. Die Salze des Codeins sind meistens gut krystallisirbar.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich Codein bei gewöhnlicher Temperatur farblos auf, die Lösung färbt sich nach mehreren Tagen, beim Erwärmen sogleich schwach blau. Fügt man der auf 150° C. erwärmten Lösung in Schwefelsäure nach dem Erkalten einen Tropfen Salpetersäure hinzu, so färbt sie sich blutroth, durch Zusatz einer sehr geringen Menge Eisenchlorid intensiver blau. — Salpetersäurehaltige Schwefelsäure löst das Alkaloid, wie reine Schwefelsäure in der Kälte farblos, beim Erwärmen wird die Lösung blau. Die Färbung ist etwas intensiver, als die beim Auflösen in reiner Schwefelsäure entstehende.

[1]) 6 Tropfen Salpetersäure von 1·25 spec. Gew. werden zu 100 ebem Wasser gegeben und von dieser Mischung 10 Tropfen je 20 g reiner concentrirter Schwefelsäure hinzugefügt.

In Fröhde's Reagens löst sich Codein mit schmutzig grüner Färbung, welche nach einiger Zeit königsblau wird, auf. Erwärmt man das Alkaloid mit der Säure, so tritt die Blaufärbung schneller ein (Dragendorff).

Löst man Codein in concentrirter Schwefelsäure, setzt der Lösung 2 bis 3 Tropfen einer concentrirten Rohrzuckerlösung hinzu und erwärmt gelinde, so färbt sie sich schön purpurroth (Schneider).

Concentrirteste Salpetersäure löst sofort mit braunrother Farbe.

Chlorwasser löst farblos; die Lösung wird durch Ammoniak gelbroth.

Die meisten Gruppenreagentien fällen die Lösungen des Alkaloids oder seiner Salze noch bei starker Verdünnung.

Das Thebain gehört ebenfalls zu den Opiumalkaloiden. Es krystallisirt aus Alkohol in weissen silberglänzenden quadratischen Blättchen. Es ist in Wasser, auch wässerigem Ammoniak, so gut wie unlöslich. In Weingeist, Aether und Benzin löst es sich auf. Aether, Benzin und Amylalkohol entziehen es seiner alkalischen Salzlösung. Petroleumäther nimmt es aus derselben nur in Spuren auf. Die Salze des Thebains sind in Wasser und Weingeist leicht löslich. Sein saures Tartrat ist erst in 150 Theilen Wasser von 20° C. löslich, was eine annähernde Trennung des Alkaloids vom Narcotin, welches wie das Thebain aus seiner Salzlösung durch Ammoniak abgeschieden wird, aber in wässeriger Weinsäure leicht auflöslich ist, ermöglicht (Hesse). Concentrirte Schwefelsäure wird durch Thebain sofort schön blutroth gefärbt. Die Lösung wird allmälig gelbroth. — Gegen Fröhde's Reagens verhält sich das Alkaloid ebenso. — Salpetersäurehaltige Schwefelsäure (Erdmann's Mischung) färbt sich mit dem Alkaloid zwischen dunkelroth und orange. — Die Lösung in Chlorwasser wird durch Ammoniak intensiv rothbraun gefärbt.

Das Narcein findet sich im Opium und auch in den reifen Kapseln des blausamigen Mohns; es krystallisirt in meist langen seidenglänzenden Nadeln oder vierseitigen rhombischen Prismen, die sich wenig in kaltem Wasser, Weingeist und Amylalkohol, viel leichter in heissem Wasser, Weingeist und Amylalkohol, lösen. Die heiss gesättigte wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Von wässerigem Ammoniak, Kali oder Natron enthaltendem Wasser wird es leichter, als von Wasser gelöst. In Aether, Petroleumäther, auch Benzin ist es unlöslich. Diese Flüssigkeiten nehmen es aus seiner alkalischen wässerigen Lösung nicht auf, was seine Trennung von denjenigen Opiumalkaloiden (und begreiflich auch anderen Alkaloiden), welche aus alkalischer Lösung von Aether u. s. w. aufgenommen werden, ermöglicht. Durch Amylalkohol wird es sowohl seiner alkalischen als auch seiner sauren Lösung zum Theil entzogen. Ebenso durch Chloroform.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Narcein (0·1 mg) graubraun. Die Lösung färbt sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur, sogleich beim Erhitzen blutroth. — Fröhde's Reagens löst dunkelolivengrün, nach einiger Zeit wird die Flüssigkeit blutroth, beim Erwärmen kirschroth.

Erwärmt man eine etwas grössere Menge Narcein mit concentrirtem Fröhde'schen Reagens (Seite 43) in einem Schälchen bis zum Auftreten der rothen Färbung und lässt sodann erkalten, so färbt sich die Lösung vom Rande aus allmälig praehtvoll kornblumenblau. Die Färbung hält sich sehr lange.

In Erdmann's Mischung löst sich Narcein sogleich mit stark gelber Farbe auf; die Lösung wird bald braungelb, beim Erwärmen dunkelorange.

Eine jodhaltige Lösung von Kaliumzinkjodid fällt aus einer Narceinlösung lange, haarförmige, blaugefärbte Nadeln. Eine Lösung des Alkaloids von 1 : 1000, welche 0·5 mg desselben enthält, wird durch das Reagens noch stark, eine Lösung von 1 : 5000, welche 0·1 mg Alkaloid enthält, nur noch schwach gefällt. Enthält das Kaliumzinkjodid kein freies Jod, so ist der entstehende Niederschlag anfangs weiss, färbt sich aber nach einiger Zeit blau (Dragendorff, Stein).

Uebergiesst man festes Narcein mit Jodwasser, so färbt es sich wie Stärke intensiv blau (Dragendorff).

Eine Lösung von Jod in Jodkalium fällt aus Narceinlösung einen anfangs braunen, amorphen, bald krystallinisch und dann heller werdenden Niederschlag.

Eine saure concentrirte Lösung des Narceins giebt mit einer Lösung von rothem chromsaurem Kalium nach einiger Zeit einen gelben, deutlich krystallinischen Niederschlag.

Die Lösung des Narceins in Chlorwasser wird durch Ammoniak tief blutroth gefärbt.

In höherer Temperatur zersetzt sich das Narcein unter Entwickelung von nach Häringslake riechenden Dämpfen. Der Rückstand, welcher bei mässigem Erhitzen bleibt, giebt an Wasser eine Substanz ab, welche durch Eisenchlorid schön blau gefärbt wird (Hesse).

Das Papaverin ist auch ein Bestandtheil des Opiums. Es krystallisirt aus Weingeist oder Benzin in weissen Nadeln oder Sehüppehen, die in Wasser fast unlöslich sind, sich in kaltem Weingeist und Aether schwierig, leichter in kochendem Weingeist sowie in Benzin, Amylalkohol und namentlich in Chloroform auflösen. Auch Petroleumäther löst das Alkaloid in der Wärme, und scheidet es beim Erkalten krystallinisch ab. Die Salze des Papaverins sind in Wasser meistens schwer löslich, lösen sich aber in Weingeist auf. Aether und Amylalkohol entziehen es seiner alkalischen wässerigen Lösung leicht, Benzin und siedender Petroleumäther in Spuren; Chloroform nimmt es fast ebenso gut aus saurer, als alkalischer Lösung auf. Auch Amylalkohol entzieht einer sauren Lösung eine bemerkenswerthe Menge des Alkaloidsalzes.

Das reine Alkaloid, welches ich vor Kurzem von Gehe u. Comp. erhalten habe, verhält sich gegen Reagentien wie folgt.

Concentrirte Schwefelsäure löst in der Kälte mit schwach gelber Farbe [1]), die Lösung wird beim Erwärmen violett.

Fröhde's Reagens löst in der Kälte mit grüner Farbe, die Lösung färbt sich beim Erwärmen schnell vorübergehend bläulich, dann prachtvoll kirschroth. Concentrirtes Fröhde'sches Reagens löst in der Kälte roth, die Lösung wird rasch grün, beim Erwärmen sodann schön blau und schliesslich kirschroth.

Die Lösung des Papaverins in Chlorwasser färbt sich auf Zusatz von Ammoniak tief rothbraun, nach einiger Zeit fast schwarzbraun.

Jodwasser färbt das Alkaloid dunkelroth, dann vorübergehend ziegelroth und endlich wieder dunkler roth.

Die Reactionen mit den Gruppenreagentien bieten nichts Charakteristisches dar.

Das unreine (rhoeadinhaltige?) Papaverin, welches ich im Jahre 1871 von Gehe u. Comp. bezogen habe, löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure sofort mit blauvioletter Farbe auf; beim Erwärmen wird die Farbe noch intensiver. Auch in Fröhde's Reagens löst sich das Alkaloid schon in der Kälte mit violetter Farbe auf. Concentrirtes Fröhde'sches Reagens verhält sich in der Kälte anfangs wie gegen das reine Alkaloid, d. h. färbt sich roth, dann grün, aber die grüne Färbung geht ohne Erwärmen in eine blaue über und wird beim Erwärmen nicht in Roth verändert.

Das Strychnin, das Starrkrampf (*Tetanus*) erzeugende Alkaloid der Brechnüsse und der St. Ignatiusbohnen, krystallisirt in farblosen glänzenden orthorhombischen Prismen oder Octaëdern oder tritt als weisses, körniges Pulver auf. Von Wasser wird es kaum, von käuflichem Aether bemerkbar gelöst; leichter löst es sich in Chloroform und Benzin; auch Weingeist und Amylalkohol lösen es, namentlich in der Wärme.

Mässig concentrirte Salpetersäure wird durch reines Strychnin gelb gefärbt, von brucinhaltigem roth.

Die Strychninsalze sind in Weingeist löslich, unlöslich in Aether, Benzin und Amylalkohol. Mehrere werden von Wasser gelöst, andere sind sehr wenig löslich in Wasser, so chromsaures Strychnin. Salpetersaures Strychnin krystallisirt leicht in langen feinen Prismen. Von säurehaltigem Wasser werden alle Strychninsalze gelöst; die Lösung, sowie die Salze selbst, schmecken ausserordentlich bitter.

Alkalien und kohlensaure Alkalien scheiden aus den Salzlösungen das Alkaloid ab; es kann durch Schütteln mit Aether, Chloroform, Benzin oder Amylalkohol in diese übergeführt werden.

Gerbstofflösung bringt in Lösungen der Strychninsalze eine weisse Fällung hervor.

---

[1]) Ganz reines Papaverin soll sich völlig farblos in kalter Schwefelsäure lösen.

Platinchlorid fällt die Lösungen gelb, körnig; Goldchlorid fällt sie röthlich gelb.

Zweifach-chromsaures Kalium bringt selbst in verdünnten Lösungen einen gelben krystallinischen Niederschlag hervor (chromsaures Strychnin).

Rhodankalium (Sulfocyankalium, sulfocyansaures Kalium) erzeugt in concentrirten Lösungen sogleich, in verdünnteren allmälig einen farblosen krystallinischen Niederschlag.

Rothes Blutlaugensalz (Kaliumeisencyanid, Ferridcyankalium) giebt in Strychninsalz-Lösungen einen grünlich gelben krystallinischen Niederschlag.

Durch Chlorwasser entsteht in den Lösungen der Strychninsalze eine weisse Fällung, welche von Ammoniak gelöst wird.

Eine Lösung von Strychnin in concentrirter Schwefelsäure wird durch chromsaures Kalium blau oder violett gefärbt (J. Otto). Ueberschuss an Chromsäure-Salz vernichtet die Reaction und hindert das Eintreten; auch bei Mangel an Chromsäure-Salz bleibt die Reaction aus. Man operirt daher auf folgende Weise. Man löst das Strychnin in einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, die sich in einem Schälchen befindet, breitet die Lösung über das Porzellan aus und setzt ein Stückchen rothes chromsaures Kalium hinzu. Beim Neigen des Schälchens fliessen dann violette Streifen von dem Salze ab, und schiebt man das Salz mit einem Glasstabe rasch hin und her, so entstehen blaue und violette Streifen (besonders schön, wo die Flüssigkeit auf dem Porzellan eine sehr dünne Schicht bildet), und es gelingt selbst, die ganze Flüssigkeit gefärbt zu erhalten. Die Anwendung des Salzes in fester Form verhindert, dass zuviel davon in die Flüssigkeit gelangt, und operirt man, wie angegeben, so kann es auch nie daran fehlen. Es hängt Alles von dem richtigen Verhältnisse zwischen Strychnin und chromsaurem Kalium ab. Ist mehr als eine Spur Strychnin vorhanden, so nimmt man einige Körnchen groben Pulvers des Chromsäure-Salzes und verrührt diese. Wird bei Anstellung der Reaction anstatt der concentrirten Schwefelsäure die Säure etwas verdünnt angewandt (der Formel $H_2SO_4 + 2H_2O$ entsprechend), so gelingt es noch kleinere Mengen des Alkaloids nachzuweisen, weil die Reaction dann langsamer verläuft. Eine solche verdünntere Säure empfiehlt sich namentlich, wenn das aus Organtheilen abgeschiedene Alkaloid Spuren von fremden Substanzen enthält, welche sich mit concentrirter Säure dunkel färben. Auch ist die verdünntere Säure anzuempfehlen bei gleichzeitiger Gegenwart von Alkaloiden, welche mit Schwefelsäure allein oder in Gemeinschaft mit chromsaurem Kalium ebenfalls Färbungen eingehen, wie Morphin, Veratrin, Emetin (Dragendorff).

Chromsaures Strychnin und Strychnineisencyanid (der durch rothes Blutlaugensalz hervorgebrachte Niederschlag) geben, feucht in concentrirte Schwefelsäure gebracht, die Reaction prachtvoll; offenbar deshalb, weil hier Strychnin und oxydirende Substanz in dem geeignetsten

Verhältnisse auf einander wirken. Darauf lässt sich ein Verfahren gründen, die Strychnin-Reaction sehr schön zu erhalten. Giebt man zu einer Lösung von salpetersaurem Strychnin, in einem Schälchen, soviel einer Lösung von zweifach chromsaurem Kalium mittelst eines Glasstäbchens, dass die Flüssigkeit citrongelb wird, und lässt man sie, gleichviel ob ein Niederschlag entstanden ist, oder nicht, an einer warmen Stelle eintrocknen, so zieht sich das überschüssige chromsaure Kalium in die Höhe und bildet im Schälchen einen Ring von kleinen Krystallen, während sich in der Mitte des Schälchens gelbes, pulveriges chromsaures Strychnin ansammelt. Der Ring von chromsaurem Kalium lässt sich mit dem Finger wegwischen. Befeuchtet man nun das chromsaure Strychnin, so dass es an einem Glasstäbchen haftet, so giebt jede Spur davon die prächtigste Reaction. Man giesst einige Tropfen farblose concentrirte Schwefelsäure in ein Schälchen und zieht das Glasstäbchen, an welchem das chromsaure Strychnin haftet, durch die Säure; es entsteht ein blauer oder violetter Strich. Trocknes chromsaures Strychnin giebt die Reaction in Schwefelsäure, welche mit etwa $^1/_5$ Wasser verdünnt ist.

Hat man eine ätherische oder alkoholische Strychninlösung in einem Porzellanschälchen verdampft, giesst man in das Schälchen eine, bis zur citrongelben Farbe verdünnte Lösung von zweifach chromsaurem Kalium und verbreitet man die Lösung, durch Neigen des Schälchens, über den Verdampfrückstand (wenn er nicht sichtbar, über das ganze Schälchen), so verwandelt sich das Strychnin in chromsaures Strychnin. Giesst man nach einigen Minuten die Flüssigkeit ab und spült man das Schälchen mit etwas Wasser nach, so wird der gelbe Anflug von chromsaurem Strychnin sichtbar. Einzelne zurückbleibende Tropfen von Flüssigkeit werden vorsichtig mit Fliesspapier weggenommen. Dieser feuchte Anflug, auf beschriebene Weise in concentrirte Schwefelsäure gebracht, giebt die Reaction und giesst man in das Schälchen auf einmal mehrere Grammen der Säure, so wird, wenn der Verdampfungsrückstand auch nur 0·5 mg betrug, das ganze Schälchen prächtig blau oder violett. In meinem Laboratorium wird jetzt nur noch auf diese Weise operirt [1]).

---

[1]) Um kleine Mengen von Niederschlag zu sammeln, fassbar zu machen, kann man nach J. Otto auf folgende Weise operiren. Hat man aus der Lösung eines Strychninsalzes im Schälchen eine sichtbare Ausscheidung von chromsaurem Strychnin durch chromsaures Kalium erhalten, so kann man zu dem Niederschlag auf folgende Weise gelangen. Man stellt das Schälchen schräg, so dass sich der flüssige Inhalt an der Seite ansammelt. Dann legt man das eine Ende eines Streifens Fliesspapier auf die Oberfläche der Flüssigkeit und lässt das andere, längere Ende über das Schälchen hinaushängen, wofür das Schälchen hoch genug, oder an der Kante eines Tisches stehen muss. Die Flüssigkeit wird durch das Papier abgehebert, der Niederschlag bleibt im Schälchen.

Sehr schnell filtrirt man auf folgende Weise. Eine, etwa 10 cm lange, 3 bis 4 mm weite, an beiden Seiten offene Glasröhre, überbindet man an der einen Seite, deren scharfe Kanten durch Erhitzen abgestumpft sind, mittelst eines gewichsten Fadens mit Fliesspapier. Saugt man nun vorsichtig an dem offenen Ende der Röhre, während das andere Ende in die von einem

Anstatt des chromsauren Kaliums sind viele andere oxydirend wirkende Substanzen, so Bleisuperoxyd, Braunstein, rothes Blutlaugensalz vorgeschlagen worden, sie haben keinen Vorzug oder stehen dem chromsauren Kalium nach. Auch das von Sonnenschein vor einiger Zeit empfohlene Ceroxyduloxyd gestattet nach meinen Erfahrungen nicht, geringere Mengen von Strychnin nachzuweisen, wie das Chromsäure-Salz, nur ist die durch das Ceroxyd hervorgerufene Färbung beständiger, als die durch das Chromsäure-Salz erzeugte und geht allmälig in eine kirschrothe Färbung über, welche sich dann mehrere Tage unverändert hält.

Die Reaction, welche das Strychnin mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure giebt, wird durch Vorhandensein von Morphin gestört, das bekanntlich sehr kräftig desoxydirend wirkt. Nun werden bei einer gerichtlichen Untersuchung beide Alkaloide mit sehr seltenen Ausnahmen nicht neben einander vorkommen [1]); es ist aber auch leicht so zu operiren, dass das Strychnin getrennt von dem Morphin erhalten wird. Aether (auch Benzin) nimmt aus einer alkalischen, Morphin und Strychnin enthaltenden Flüssigkeit, nur das Strychnin auf. Bei Gegenwart von Brucin wird ebenfalls die Reaction auf Strychnin so lange maskirt, bis alles Bruein höher oxydirt ist, wonach erst die Strychnin-Reaction eintritt.

Eine ähnliche Reaction mit Schwefelsäure und chromsaurem Kalium wie das Strychnin giebt das Curarin. Eine Verwechselung des Strychnins mit Curarin ist aber nicht möglich, weil das Curarin an einer anderen Stelle gefunden wird (s. Curarin).

Vermischt man in einem Probirröhrchen eine gesättigte Lösung von Strychnin in Weingeist mit einer weingeistigen Lösung von Schwefelammonium, welche überschüssigen Schwefel enthält, so scheiden sich nach einiger Zeit in der Flüssigkeit schön glänzende, orangerothe, oft centi-

---

Niederschlage getrübte Flüssigkeit taucht, so geht die klare Flüssigkeit in die Röhre und auf dem Papiere entsteht eine Scheibe des Niederschlags. Selbstverständlich giesst man die Flüssigkeit aus der Röhre, und es leuchtet ein, dass man den Niederschlag, wenn nöthig, auswaschen kann. In unserem Falle erhält man eine gelbe Scheibe von chromsaurem Strychnin; man zerschneidet den Faden, breitet das Papier aus und hat nun Material für viele Versuche, kann auch die getrocknete Scheibe als *Corpus delicti* abliefern. Um sie, eventuell, für den Versuch zu befeuchten, legt man das Papier auf genässtes Papier. Das Vorhandensein von Papier beeinträchtigt übrigens die Reaction nicht; jedes sichtbare Stückchen Papier, auf welchem sich chromsaures Strychnin befindet, giebt die Reaction.

Hat man in einem Schälchen nur ein Paar Tropfen einer Flüssigkeit, die von chromsaurem Strychnin getrübt ist, so kann man davon mittelst eines Glasstabes wiederholt einen Tropfen an ein und dieselbe Stelle auf Fliesspapier bringen. Der Niederschlag bleibt im Mittelpunkte des Tropfens, die Lösung zieht sich in das Papier. , Legt man dann das feuchte Papier auf concentrirte Schwefelsäure, so wird der Mittelpunkt des Tropfens violett.

[1]) Ich habe von einem Falle gehört, wo ein Apothekerlehrling sich mit Strychnin und Morphin zugleich vergiftete.

meterlange Nadeln einer schwefelhaltigen, in Wasser, Alkohol und Aether vollkommen unlöslichen Verbindung ab (A. W. Hofmann). Die Reaction gelingt nur bei Anwendung einer nicht zu geringen Menge des Alkaloids.

Das Brucin krystallisirt aus wässerigem Weingeist in wasserhellen schiefen vierseitigen Prismen oder sternförmig gruppirten Nadeln und tritt auch als krystallinisches, aus perlglänzenden Blättchen bestehendes Pulver auf. In seinem Verhalten gegen Lösungsmittel gleicht es im Allgemeinen dem Strychnin, mit dem es in den Strychneen gemeinschaftlich vorkommt [1]), ist jedoch in Aether und Benzin viel leichter löslich, als dieses. Auch in absolutem Weingeist ist es auflöslich (Merk). Aus einer Lösung von Strychnin und Brucin in Aether oder Benzin scheidet sich beim Verdunsten zuerst das Strychnin und meistens krystallinisch ab, während das Brucin gewöhnlich amorph zurückbleibt.

Das Verhalten der Lösungen der Salze, welche intensiv bitter schmecken, gegen Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Platinchlorid, Goldchlorid, Jodlösung, Gerbstoff u. a. m. ist das der Lösungen der Alkaloidsalze im Allgemeinen.

Brucin und Brucinsalze färben concentrirte Salpetersäure schön scharlachroth bis blutroth, die Farbe wird bald gelbroth, schliesslich namentlich beim Erwärmen gelb. Fügt man dann der concentrirten oder verdünnten Flüssigkeit Zinnchlorür oder auch Schwefelammonium (farbloses!) hinzu, so geht die gelbe Farbe in eine höchst intensive violette über. Die Reaction gelingt um so besser, je weniger Salpetersäure man anwendet. Sie wird durch die Gegenwart von Strychnin nicht beeinträchtigt. Hat man ein Gemisch von Strychnin und Brucin und übergiesst man dieses mit concentrirter Schwefelsäure, welcher man etwas concentrirte Salpetersäure hinzufügt, so beobachtet man den Eintritt der für die Gegenwart des Brucins charakteristischen rothen Farbe, welche bald in Gelb übergeht. Fügt man dann der Lösung ein Körnchen rothes chromsaures Kalium hinzu, so wird nunmehr die für das Strychnin charakteristische blaue Färbung hervorgerufen.

Chlorwasser färbt die Lösungen der Brucinsalze schön hellroth; noch schöner tritt die Reaction beim Einleiten von Chlorgas ein, die Flüssigkeit färbt sich dann rosenroth bis blutroth; durch Ammoniak wird die Färbung gelbbraun (Dragendorff).

Liegt ein Gemenge von Strychnin und Brucin vor, was der Fall sein wird, wenn es sich um eine Vergiftung mit *Nux vomica* oder einem hieraus bereiteten Präparate handelt, und will man die beiden Alkaloide vor der Anstellung der Reactionen von einander trennen, so kann dieses für den Zweck in genügender Weise durch kalten absoluten Weingeist, welcher Brucin weit leichter und schneller, als Strychnin löst, geschehen. — Fügt man zu

[1]) In den Brechnüssen kommen beide Alkaloide ungefähr in derselben Menge vor, in den St. Ignatius-Bohnen überwiegt das Strychnin.

der nicht zu verdünnten wässerigen Salzlösung der beiden Alkaloide Ammoniak bis zum Vorwalten, so scheidet sich nur Strychnin ab. Filtrirt man dieses ab, so kann dem Filtrate das Brucin durch Aether oder Benzin entzogen werden. Auch diese Methode gestattet keine absolute Trennung.

Am besten gelingt nach meiner Erfahrung die Trennung des Strychnins von dem Brucin mittelst chromsauren Kaliums. Setzt man zu der schwach essigsauren Lösung beider Alkaloide eine Lösung von chromsaurem Kalium, so fällt, vorausgesetzt, dass die Lösung concentrirt genug ist, fast alles Strychnin als Chromsäure-Verbindung aus. Das Filtrat enthält das Brucin.

Das Veratrin, der wirksame Bestandtheil der weissen Nieswurzel und des Sabadillsamen, tritt in der Regel als weisses Pulver auf. Der Staub davon erregt das heftigste Niesen. Es krystallisirt aus Weingeist und Aether nur schwierig in farblosen, an der Luft porzellanartig werdenden Prismen. In Wasser ist es fast unlöslich, in Aether, Benzin, Petroleumäther ziemlich löslich, in Weingeist, Chloroform und Amylalkohol leicht löslich. Säuren lösen es leicht zu schwer krystallisirbaren Salzen.

Aether und Benzin entziehen einer schwach sauren Lösung des Alkaloids einen geringen Theil desselben, einer stark sauren Lösung nur Spuren [1]). Chloroform und Amylalkohol nehmen das Alkaloid selbst aus stark saurer Lösung in beachtenswerther Menge auf. Petroleumäther nimmt weder aus neutraler noch aus saurer Lösung etwas auf.

Die Lösung der Veratrinsalze verhält sich gegen Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Jodlösung, Platinchlorid, Goldchlorid u. a. m. wie eine Lösung der Alkaloidsalze im Allgemeinen.

Das Alkaloid in concentrirte Schwefelsäure eingetragen, die sich in einem Schälchen befindet, ballt sich zusammen und färbt die Säure gelb, die Farbe geht allmälig in Orange, dann in Blutroth und nach einer halben Stunde etwa in ein prächtiges Kirschroth über. Ebenso, nur etwas schneller, wirkt Fröhde's Reagens oder ein Zusatz von Bromwasser zu der Schwefelsäure-Lösung. Erwärmt man die Lösung in Schwefelsäure, so färbt sie sich sogleich kirschroth.

Eine in hohem Grade ausgezeichnete und äusserst empfindliche Reaction auf Veratrin hat kürzlich Weppen aufgefunden. Vermischt man eine geringe Menge des Alkaloids mit Rohrzucker und verreibt das Gemisch innig in einem Porzellan- oder Uhrschälchen mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich die Probe anfangs gelblich, nach einiger Zeit vom Rande aus grasgrün und dann ebenfalls vom Rande aus prachtvoll blau. Haucht man die Probe an, so findet der Uebergang von Gelb zu Blau viel rascher Statt, und fügt man der Probe eine äusserst geringe Menge von Wasser hinzu, so färbt sie sich augenblicklich blau.

---

[1]) Auf die Thatsache, dass einer schwach sauren Veratrinlösung durch Aether ein Theil des Alkaloids entzogen wird, wurde mein Vater zuerst vom verstorbenen Medicinalrath J. Schacht in Berlin aufmerksam gemacht.

Sehr schön erhält man die Blaufärbung auch, wenn man der Mischung aus Veratrin, Zucker und Säure, nachdem sie sich grün gefärbt hat, einen sehr kleinen Tropfen Bromwasser zusetzt. Weppen sagt, dass es nicht darauf ankäme, ein bestimmtes Verhältniss zwischen Veratrin und Zucker innezuhalten; er empfiehlt auf 1 Veratrin 2 bis 4 Zucker. Nach unseren Erfahrungen muss jedoch ein bestimmtes Verhältniss inne gehalten werden. Am besten gelingt die Reaction nach Beckurts, wenn das Gemisch auf 1 Theil Veratrin 6 Theile Zucker enthält. Mit einer Mischung aus 1 Theil Alkaloid und 2 oder 4 Theilen Zucker konnten wir die Reaction nicht erhalten. Eine Mischung aus 1 Theil Alkaloid und 8 Theilen Zucker gab allerdings die Reaction auch, aber bei weitem nicht so schön, wie die Mischung 1:6. Auch muss ein bestimmtes Verhältniss zwischen Mischung und Säure stattfinden, wenn die Farbenerscheinungen recht schön eintreten sollen. Ein Ueberschuss von Säure beeinträchtigt dieselben.

Erwärmt man eine Spur Veratrin in einem Probirröhrchen einige Zeit mit 1 bis 2 cbcm concentrirter wässeriger Salzsäure, so erhält man eine prachtvoll kirschrothe Flüssigkeit. Die Färbung hält sich wochenlang (Trapp).

Das Colchicin ist das Alkaloid der Herbstzeitlose. Das Alkaloid, was ich durch Rump und Lehners und Gehe u. Comp. erhalten habe, ist ein gelblich weisses Pulver; das Präparat, was in meinem Laboratorium aus *Semen Colchici* dargestellt wurde, ist ebenfalls gelb. Es löst sich schon in kaltem Wasser sehr leicht; sehr kleine Mengen färben verhältnissmässig grosse Mengen Wasser schön gelb. Es ist auch in Weingeist leicht löslich; aber nicht sehr löslich in Aether. Beim Verdunsten seiner Lösungen bleibt ein gelber amorpher Rückstand. Aus wässerigem Weingeist soll es in kleinen Nadeln krystallisiren.

Die wässerige Lösung wird durch Phosphormolybdänsäure, Gerbstoff, Jodlösung, Goldchlorid, Kaliumwismuthjodid u. s. w. gefällt, durch Platinchlorid nur deutlich, wenn sie nicht zu verdünnt ist.

Verdünnte Säuren lösen das Colchicin, wie Wasser, mit gelber Farbe; die Lösungen, mit Aether, Benzin, Chloroform, Amylalkohol geschüttelt, geben Colchicin an Aether u. s. w. ab, wodurch es sich sehr wesentlich von den anderen Alkaloiden unterscheidet. Wahrscheinlich ist es eine so schwache Base, dass es, wenigstens in Lösungen, nicht von Säuren gebunden wird. Es geht auch aus alkalischen Lösungen in Aether u. s. w., aber in geringerer Menge als aus sauren Lösungen, über [1]). Von Petroleumäther wird es weder der sauren noch der alkalischen Lösung entzogen.

[1]) Es hat uns nie gelingen wollen, die saure oder alkalische Lösung durch Behandeln mit Aether vollständig von dem Alkaloide zu befreien. Hat man die saure Lösung noch so oft mit Aether geschüttelt, und macht man sie dann alkalisch, so wird sie tiefer gelb und giebt an Aether Colchicin ab. Was aus der sauren und was aus der alkalischen Lösung in Aether übergeht, verhält sich gleich. Auch Benzin und Chloroform entziehen das Alkaloid der sauren

Giesst man auf Colchicin, in einem Porzellanschälchen, ein Paar Tropfen sehr concentrirter Salpetersäure (1·4 bis 1·38 specif. Gewicht mindestens), so zeigt sich eine eigenthümliche violette Färbung. Die Färbung ist nicht eben schön; sie wird bald, und beim Umrühren, braunroth. Bei sehr kleinen Mengen des Alkaloids zeigt sich die Färbung am charakteristischsten, wenn man die Tropfen Salpetersäure vom Rande des Schälchens aufffliessen lässt und nicht umrührt. Bei höchst concentrirter Säure (Hydrat) ist die Färbung blau violett. Wendet man Salpetersäure an, die nicht sehr concentrirt ist, so löst sich das Colchicin darin mit gelber Farbe; lässt man dann concentrirte Schwefelsäure vom Rande des Schälchens in die gelbe Lösung fliessen, so kommt um die Säure herum eine schwache, aber rein violette Färbung vorübergehend zum Vorschein. Verdünnt man die durch Aufgiessen von concentrirter Salpetersäure erhaltene braun-violette Flüssigkeit mit Wasser, so wird sie hellgelb und macht man sie hierauf mit Alkalilauge alkalisch, so stellt sich eine prächtig orangegelbe oder orangerothe Färbung ein (Kubel). Die kleinsten Mengen des Alkaloids sind so mit grösster Sicherheit zu erkennen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Colchicin mit intensiv gelber Farbe auf; auf Zusatz einer sehr geringen Menge von Salpetersäure färbt sich die Lösung braun-violett, dann violett und schliesslich durch Violett-Braun wieder gelb.

Chlorwasser bringt in der wässerigen Lösung des Colchicins einen gelben Niederschlag hervor, der sich in Ammoniak mit orangegelber Farbe auflöst.

Das Atropin (Daturin) ist das giftige Alkaloid der Tollkirsche und des Stechapfels. Es krystallisirt in seidenglänzenden, flachen spiessigen Krystallen und besitzt einen sehr unangenehm bitteren, lange anhaltenden Geschmack. In kaltem Wasser kaum löslich, in säurehaltigem Wasser löslich, ziemlich löslich in Aether und Benzin, leicht löslich in Weingeist und Amylalkohol. Beim Erwärmen mit Wasser schmilzt es vor seiner Lösung. Es geht in Spuren schon aus saurer Lösung in Aether über. Es verflüchtigt sich beim Sieden seiner wässerigen Lösung (auch seiner Salzlösungen) in geringer Menge mit den Wasserdämpfen; die Lösung seiner Salze giebt mit den Reagentien auf Alkaloide im Allgemeinen die gewöhnlichen Reactionen. Platinchlorid fällt erst sehr concentrirte wässerige Lösungen (Unterschied von Hyoscyamin).

Löst man in einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, in einem Schälchen, ein Körnchen rothes chromsaures Kalium, erhitzt man ziemlich stark, rührt man Atropin ein, und spritzt man mit der Spritzflasche ein Paar Tropfen Wasser zu, umrührend, so tritt ein sehr feiner Blumenduft auf, der an die Blüthen von *Spiraea ulmaria*, oder an Bittermandelöl erinnert (Pfeiffer). Nach Dragendorff soll der Geruch an

Lösung nur zum Theil (Dragendorff). Digitalin verhält sich ähnlich (siehe unten).

die Blüthen von *Prunus Padus*, nach Gulielmo an Orangeblüthen erinnern. Noch besser gelingt, nach Herbst, der Versuch, wenn man anstatt des chromsauren Kaliums einige Körnchen molybdänsaures Ammon nimmt. Brunner empfiehlt einige Krystalle von Chromsäure mit dem Alkaloide bis zur Reduction der Säure zu erwärmen.

Das Alkaloid und seine Salze erweitern die Pupille ausserordentlich, rufen Mydriasis hervor, wenn sie in Lösungen dem Auge applicirt werden. Diese physiologische Reaction ist, da es an sicheren chemischen Reactionen gebricht, zur Constatirung des Alkaloids von der grössten Bedeutung. Man stellt den Versuch am besten an einer Katze an. Die Pupillenerweiterung soll nach Donders noch durch einen Tropfen einer Lösung von 1 : 130000 hervorgerufen werden.

Das Hyoseyamin ist das giftige Alkaloid des Bilsenkrauts (*Hyoscyamus albus*). Die Angaben über die Eigenschaften desselben gehen weit auseinander. Das Alkaloid, welches ich von Gehe u. Comp. und von G. Merck erhalten habe, sowie dasjenige, welches ich in meinem Laboratorium habe darstellen lassen, bildet eine gelbliche resp. braune, zähe, schwierig trocknende Masse, welche im feuchten Zustande unangenehm narcotisch, an Tabak erinnernd, riecht und widrig scharf schmeckt. Es ist in Wasser ziemlich löslich, in Aether, Benzin, Chloroform, Weingeist, Amylalkohol leicht löslich. Auch Dragendorff beschreibt das Alkaloid als eine völlig amorphe oder nur theilweise krystallinische Masse, nur einmal erhielt er dasselbe beim Verdunsten aus der ätherischen Lösung im Vacuo krystallinisch. Nach Geiger und Thorey soll es aus seiner Lösung im Chloroform und Benzin in seidenglänzenden, stern- oder büschelförmig vereinigten luftbeständigen und in Wasser schwer löslichen, geruchlosen Nadeln resp. Tafeln krystallisiren, aus Aether und Amylalkohol amorph zurückbleiben [1]). Die Lösungen des Alkaloids zersetzen sich allmälig an der Luft. Aus siedenden wässerigen und alkoholischen Lösungen verflüchtigen sich Spuren des Alkaloids, nicht beim Eindunsten unterhalb des Siedepunktes. Aetherische Lösungen lassen sich ohne Verlust verdunsten. Die Salze des Hyoseyamins krystallisiren nicht; nach einer Angabe soll das Schwefelsäure-Salz mitunter in Krystallen auftreten.

---

[1]) Nach einer brieflichen Mittheilung an mich hat es Merck bislang nicht gelingen wollen, das Hyoscyamin in krystallisirtem Zustande darzustellen. Häufig sollen aber in dem extractförmigen Präparate mikroskopische Krystalle wahrzunehmen sein. Durch vorsichtige Destillation dieses amorphen Alkaloids im Wasserstoffstrome erhielt Merck vor Kurzem eine farblose, schwach ölige Flüssigkeit, welche er anfangs für das reine Alkaloid hielt, aber jetzt für ein Zersetzungsproduct des Alkaloids hält. Das destillirte Alkaloid, von welchem mir eine Probe gütigst zugestellt wurde, hat einen an Coniin erinnernden Geruch, ist in Wasser ziemlich reichlich löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether; Benzin und Chloroform lösen es nur zum Theil. An der Luft verharzt es. Es reagirt stark alkalisch und giebt mit Schwefelsäure und Salzsäure nicht krystallisirende Salze. Das salpetersaure Salz krystallisirt in Nadeln.

Die Lösungen geben mit den allgemeinen Reagentien auf Alkaloide die gewöhnlichen Reactionen. Geringe Mengen Platinchlorid fällen die Salzlösungen, durch grössere Mengen wird der Niederschlag wieder gelöst (Dragendorff).

Da specifische Reactionen auf Hyoscyamin nicht bekannt sind, so stösst der Nachweis desselben auf erhebliche Schwierigkeiten. Wie bei dem Atropin muss man zu dem physiologischen Experiment seine Zuflucht nehmen. Es theilt das Hyoscyamin mit dem Atropin die Eigenschaft, bei äusserlicher Application auf das Auge die Pupille zu erweitern. Bei dem Hyoscyamin tritt jedoch die Reaction rascher ein und ist nachhaltiger. Man stellt das Experiment am zweckmässigsten, wie bei Atropin, an dem Auge einer Katze an.

Das Delphinin, das Alkaloid der Stephanskörner (*Semen Staphidis agriae*), ein weisses kreideartiges Pulver, ist eine starke Base [1]). Sein Verhalten gegen Lösungsmittel ist das der Alkaloide im Allgemeinen; eben so das Verhalten der Lösungen seiner Salze (Lösung in Säuren) gegen Phosphormolybdänsäure, Gerbstoff, Jodlösung u. s. w. Es geht schon aus saurer oder neutraler Lösung in Benzin, nicht in Aether, über, auch Chloroform entzieht es, aber nicht so reichlich wie Benzin seiner sauren Lösung.

Löst man das Alkaloid in kalter concentrirter Schwefelsäure, in einem Schälchen, und rührt man die hellbraune Lösung mit einem in Bromwasser getauchten Glasstäbchen um, so kommt eine Färbung zum Vorschein, die der sehr gleicht, welche Digitalin unter denselben Verhältnissen veranlasst. Auch darin gleicht es dem Digitalin, dass es lähmend auf die Herzthätigkeit einwirkt.

Das Aconitin, kommt im Kraute und der Wurzel des Sturmhuts (*Aconitum Napellus L.* [2]) vor. Es ist ein weisses oder gelblichweisses unkrystallinisches, bitter, hintennach etwas scharf schmeckendes Pulver, und verhält sich gegen Lösungsmittel wie die Alkaloide im Allgemeinen. Es löst sich kaum in Wasser, in siedendem Wasser erweicht es und erhärtet beim Erkalten zu einer spröden Masse; Aether, Chloroform, Benzin, Alkohol und Amylalkohol lösen es in reichlicher Menge. In Petroleumäther ist es unlöslich. Beim Verdunsten seiner Aetherlösung bleibt es als unkrystallinischer Anflug zurück. Die allgemeinen Reagentien auf Alkaloide, Platinchlorid ausgenommen, reagiren auf die Lösung seiner Salze (Lösung in Säuren), aber es zeigt sich höchst widerstandsfähig, oder indifferent, gegen die kräftigen chemischen Agentien, welche auf andere

---

[1]) Dieses Alkaloid hat in dem Process Gibbone, einer *cause célèbre*, welche kürzlich in Rom verhandelt worden ist, eine Rolle gespielt.

[2]) Auch in *Aconitum Stoerkeanum* Reichb., *A. variegatum L.*, *A. paniculatum L.* und *A. Anthora L.*, in *A. Napellus* nach Hübschmann neben Acolyctin, nach T. u. H. Smith neben Aconellin, welches vielleicht mit Narcotin identisch ist. *A. Lycoctonum L.* enthält kein Aconitin, sondern neben Acolyctin Lycoctonin.

Alkaloide wirken. Unter den Fällungsmitteln des Aconitins nimmt die Phosphormolybdänsäure die erste Stelle ein (Dragendorff).

Löst man Aconitin in wässeriger Phosphorsäure und verdampft man die Lösung, so zeigt sich bei einer gewissen Concentration eine violette Färbung. Der Versuch muss mit grosser Vorsicht ausgeführt werden. Man übergiesst das Alkaloid in einem Schälchen mit der Phosphorsäure (1 bis 2 cbcm officineller Säure) und hält das Schälchen mit der linken Hand über eine sehr kleine Flamme. Durch fortwährendes Bewegen des Schälchens befördert man die Verdampfung. Sobald sich ein röthlicher oder bräunlicher Anflug oben im Schälchen zu zeigen anfängt, hält man dasselbe höher, so dass die Verdampfung langsam fortschreitet und rührt nun mit einem Stäbchen fortwährend, bis sich die violette Färbung zeigt (Herbst). Delphinin und Digitalin geben eine ähnliche Reaction, demohngeachtet ist dieselbe als Erkennungsmittel des Aconitins brauchbar, da dies mit Schwefelsäure und Bromwasser keine Reaction giebt. Digitalin geht überdies aus sauren Lösungen in Aether und Benzin über, Aconitin nicht. Macht man den Versuch mit verdünnter Schwefelsäure, anstatt mit Phosphorsäure, in ganz gleicher Weise, so kommt dieselbe Färbung zum Vorschein, aber Phosphorsäure ist vorzuziehen, weil Schwefelsäure mit noch mehreren Alkaloiden die Färbung giebt. Sehr schön wird die Reaction auch erhalten, wie Dragendorff gezeigt hat, wenn man concentrirte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur einwirken lässt. Löst man das Alkaloid in einem Schälchen in der Säure, so färbt sich dieselbe sofort gelb [1]), die Farbe geht ganz allmälig, in 2 bis 4 Stunden, durch Braun und Rothbraun in ein schönes Violettroth über, welches sich lange hält [2]).

---

[1]) Ein vor Kurzem von Gehe u. Comp. bezogenes Präparat färbt die Säure erst nach 1 bis 2 Minuten.

[2]) Wesentlich verschieden von dem Aconitin ist das Alkaloid, welches in England in der Fabrik von Morson aus den sehr giftigen Knollen von *Aconitum ferox*, einer in Nepal einheimischen Aconitart (Bish-Knollen, *Ativisha*), dargestellt wird und im Handel als Morson'sches oder englisches Aconitin geht, obgleich das Aconitin der englischen Pharmacopoe identisch mit dem der deutschen Pharmacopoe ist. Hübschmann nennt dieses Alkaloid Pseudoaconitin, Flückiger Nepalin, Wiggers Napellin. Es ist in Wasser weit löslicher, als das echte Aconitin, in Aether und Chloroform hingegen viel weniger löslich, als dieses. In heissem Wasser erweicht es nicht. Es krystallisirt leicht, selbst aus wässeriger Lösung. Es schmeckt nicht bitter, dagegen anhaltend brennend scharf und ist äusserst giftig. Gegen Schwefelsäure und Phosphorsäure soll es sich nach Dragendorff wie das echte Aconitin verhalten, während Flückiger behauptet, dass es durch Phosphorsäure nicht violett gefärbt werde. Das Alkaloid, was ich durch Gehe u. Comp. von Morson erhalten habe, löste sich in concentrirter Schwefelsäure anfangs farblos auf. Die Lösung ward bald gelblich, nach einer halben Stunde bräunlich, nach einer Stunde roth und zeigte von da ab das Verhalten der Lösung des gewöhnlichen Aconitins in Schwefelsäure. Gegen Phosphorsäure verhielt es sich von vornherein ganz wie gewöhnliches Aconitin.

Das Curarin ist in dem Pfeilgift, dem Curare (Urari) enthalten, einer schwarzen extractartigen Masse, welche von den Indianern in Spanisch-Guayana und Nordbrasilien bereitet wird. Es bildet vierseitige, farblose Prismen, ist sehr hygroskopisch, besitzt einen intensiv bitteren Geschmack und löst sich in jedem Verhältniss in Wasser und Weingeist, nicht in absolutem Aether und Benzin, nur wenig in Amylalkohol und Chloroform. Mit Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure giebt das Curarin krystallisirbare Salze. Das Chromsäure-Salz ist schwer löslich. Aether, Petroleumäther, Benzin, Chloroform, Amylalkohol entziehen das Alkaloid weder seiner alkalischen noch seiner sauren wässerigen Lösung. Dieses Verhalten des Curarins gewährt ein Mittel zur Trennung desselben von den übrigen Alkaloiden, Narcein ausgenommen (S. 44). Carbolsäure (Phenylalkohol) nimmt das Alkaloid sowohl aus seiner neutralen als auch aus seiner sauren Lösung auf (Salomon).

Das Verhalten der Curarinlösung gegen Platinchlorid, Goldchlorid, Gerbsäure u. s. w. bietet nichts Charakteristisches dar.

Concentrirte Schwefelsäure löst Curarin mit blassvioletter Farbe, die Lösung wird allmälig schmutzig roth, dann nach einigen Stunden rosenroth. Löst man eine kleine Menge des Alkaloids in 2 bis 3 ebem sehr verdünnter Säure (1 : 50) und lässt man diese bei ungefähr 40° C. abdunsten, so nimmt die Lösung ebenfalls eine schön rothe, 1 bis 2 Stunden sichtbar bleibende Färbung an. Salpetersäurehaltige Schwefelsäure löst anfangs violett-bräunlich, später rein violett (Dragendorff).

Giebt man zu der Lösung in concentrirter Schwefelsäure ein Körnchen rothes chromsaures Kalium und bewegt man dieses in der Lösung hin und her, so kommt, wie bei dem Strychnin unter denselben Umständen eine schön blaue Färbung zum Vorschein. Während beim Strychnin diese Färbung wenig beständig ist, bald ins Violette, dann ins Rothe übergeht und vollkommen verschwindet, erfolgt dieser Uebergang bei dem Curarin viel allmäliger. Die rothe Färbung kann Stunden, ja Tage lang bestehen bleiben (Dragendorff). Da sich das Strychnin an einer anderen Stelle findet, als das Curarin, so ist eine Verwechselung beider Alkaloide nicht möglich [1]). Ausserdem wird Strychnin durch Schwefelsäure allein nicht gefärbt.

Besonders charakteristisch für Curarin ist sein physiologisches Verhalten. Sehr kleine Mengen desselben in Lösung Fröschen subcutan beigebracht, lassen die Athembewegungen und alle willkürlichen Bewegungen des Rumpfes und der Glieder aufhören, während die Pulsationen des Herzens, auch die peristaltischen Bewegungen des Darmes und die Reactionsfähigkeit der Muskeln gegen elektrische Reize fortdauern.

Das Physostigmin (Eserin) ist der wirksame Bestandtheil der in neuerer Zeit in der Augenheilkunde angewandten Calabarbohnen, des Samens von *Physostigma venenosum*. Es bildet nach Hesse einen

[1]) Curarin wird als Antidot bei Strychninvergiftungen angewandt.

geschmacklosen Firniss, welcher im Exsiccator zu einer spröden Masse austrocknet aber schon bei gelindem Erwärmen wieder weich, dann zähflüssig, bei 45° C. vollkommen flüssig wird. Nach Vée soll das reine Alkaloid krystallisiren [1]). Es ist in Wasser wenig löslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzin, Chloroform und Amylalkohol. Sowohl das Alkaloid selbst, als auch seine Salze sind leicht zersetzbar. Die ursprünglich farblose Lösung des Alkaloids wird bald, namentlich am Lichte, bei höherer Temperatur und bei Gegenwart von Säuren roth. Auch ätzende Alkalien (Kali, Ammoniak) sowie die neutralen Carbonate der Alkalimetalle röthen schnell, während durch die sauren Carbonate derselben die Röthung erst nach längerer Zeit hervorgerufen wird. Wenn die Zersetzung nicht zu weit vorgeschritten ist, so lassen sich die rothen Lösungen durch Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, auch durch Thierkohle wieder entfärben. Aus seinen Salzlösungen scheidet es sich auf Zusatz von saurem kohlensaurem Natrium anfangs ölförmig ab. Es geht aus alkalischer Lösung leicht in Aether, Benzin u. s. w. über, nicht aus saurer Lösung.

Die wässerige Lösung des Physostigmins wird durch Zusatz von Chlorkalklösung anfangs röthlich gefärbt, bei weiterem Zusatz wird die Lösung entfärbt. — Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelblicher Färbung, welche bald olivengrün wird. — Goldchlorid erzeugt einen bläulichen Niederschlag, welcher sich bald unter Abscheidung von Gold zersetzt. — Platinchlorid fällt selbst in Lösungen von 1 : 250 noch nicht.

Die sonstigen Reactionen bieten nichts Charakteristisches dar.

Sehr charakteristisch für Physostigmin ist seine physiologische Wirkung. Es verkleinert selbst in verdünnter Lösung auf die Conjunctiva des Auges gebracht, die Pupille bedeutend (Myosis). Am besten eignet sich zu dem Versuche eine Katze.

Das Emetin ist der wirksame, brechenerregende Bestandtheil der verschiedenen im Handel vorkommenden Sorten der *Ipecacuanha* (Brechwurzel). Wegen der häufigen Anwendung dieser Drogue als Medicament (bei vermutheten Vergiftungen als Emeticum) kann man bei gerichtlichen Untersuchungen auf Emetin stossen. Es bildet ein weisses, amorphes, schwach bitter und kratzend schmeckendes Pulver; das im Handel vorkommende ist meistens gelblich bis gelb und stark elektrisch. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, etwas löslich in heissem Wasser, in Alkohol und Chloroform, auch in Benzin und Petroleumäther ist es reichlich löslich, in Aether dagegen nur wenig. Es geht aus alkalischer Lösung in Aether, Benzin u. s. w. über, nicht aus saurer.

---

[1]) Das Physostigmin, welches ich sowohl aus einem von Gehe u. Comp. bezogenen Präparate, einer braunen, einem trocknen Extracte gleichenden Masse, als auch aus Calabarbohnenextract dargestellt habe, war, wie das Präparat von Hesse, firnissartig.

Das Verhalten der Lösung der Emetinsalze gegen die Gruppenreagentien ist im Allgemeinen das der Lösungen der Alkaloidsalze. Ein gutes Specialreagens für Emetin fehlt.

Concentrirte Schwefelsäure löst mit braungrüner Farbe.

Erdmann's Reagens löst mit grüner Farbe, welche bald in Gelb übergeht.

Fröhde's Reagens löst augenblicklich mit rother Farbe; die Lösung wird bald gelbgrün, dann grün.

Zur Constatirung des Alkaloids muss man zum physiologischen Experiment seine Zuflucht nehmen. Es wirkt, wie gesagt, stark brechenerregend. Man experimentire je nach der Menge, die zu Gebote steht, an grösseren oder kleineren Thieren. Bei subcutaner Einspritzung einer wässerigen Lösung von 2 mg traten bei einem Frosche nach Dragendorff die toxischen Erscheinungen deutlich auf. Veratrin wirkt ebenfalls heftig brechenerregend, ist aber von dem Emetin leicht durch sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure zu unterscheiden.

Das Pikrotoxin, der giftige, farblose, krystallisirbare, stark bitter schmeckende Stoff der Kokkelskörner (*Fructus Cocculi*), gehört weder nach seiner Zusammensetzung, noch nach seinen Eigenschaften, zu den Alkaloiden. Es enthält keinen Stickstoff und reagirt neutral.

Von Wasser, namentlich heissem, wird es ziemlich leicht gelöst; aus der Lösung krystallisirt es beim Abkühlen und Verdunsten in gruppirten Nadeln. Die Lösung wird nicht durch Jodlösung, Platinchlorid, Goldchlorid, Quecksilberchlorid und Gerbstoff gefällt.

Säuren erhöhen die Löslichkeit in Wasser nicht, weil es keine Salze bildet, aber natronhaltiges Wasser löst es reichlicher; es hat also starken Basen gegenüber den Charakter einer Säure.

Weingeist löst es leicht; die Lösung giebt beim Verdunsten sehr charakteristische lange seideglänzende Prismen. Auch Aether löst es ziemlich reichlich, die Lösung, wenn wasserfrei, hinterlässt es beim Verdunsten pulvrig oder schuppig, nicht in Prismen. In Amylalkohol und Chloroform ist es ebenfalls reichlich löslich.

Aus einer wässerigen neutralen oder sauren Lösung wird das Pikrotoxin beim Schütteln mit Aether oder Amylalkohol in diese übergeführt. Dadurch wird seine Trennung von den Alkaloiden (Colchicin ausgenommen) ermöglicht[1]). Auch in Chloroform geht es aus saurer Lösung über. Benzin und Petroleumäther entziehen es weder der neutralen noch der sauren Lösung. Aus der alkalischen Lösung geht es nicht in bemerkbarer Menge in Aether über (v. Pöllnitz).

Giebt man zu einer Lösung des Pikrotoxins in natronhaltigem Wasser (Wasser und einige Tropfen Natronlauge) einen Tropfen oder einige

[1]) Wenn die Lösung Weinsäure enthält, geht diese in den Aether ein, ebenfalls Milchsäure, was sehr zu beachten.

Tropfen Fehling'scher Flüssigkeit [1]) und erwärmt man gelinde, so erfolgt Ausscheidung von rothgelbem Kupferoxydul. In dieser Hinsicht verhält sich also das Pikrotoxin wie Traubenzucker (Stärkezucker), und wie manche andere indifferente organische Stoffe (Becker). Auch darin hat es Aehnlichkeit mit reducirendem Zucker, dass es in seiner alkalischen Lösung beim Erwärmen Zersetzung erleidet; die Lösung färbt sich gelb, dann ziegelroth, ja schon bei gewöhnlicher Temperatur wird es durch alkalische Basen allmälig verändert.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich Pikrotoxin mit schwach gelblicher Färbung auf, die Lösung wird beim Erwärmen durch Verkohlung geschwärzt.

Mischt man Pikrotoxin innig mit dem 3- bis 4fachen Salpeter und befeuchtet man das Gemisch mit Schwefelsäure, so ist keine Veränderung wahrzunehmen, fügt man nun aber soviel concentrirte Kalilauge hinzu, dass das Gemisch ziemlich stark alkalisch reagirt, so kommt eine röthlichgelbe Färbung zum Vorschein, die aber nicht beständig ist. Langley, von welchem diese Reaction gefunden ist, sagt, dass sie einem, dem Pikrotoxin anhängenden stickstoffhaltigen Körper zukomme, nicht dem völlig reinen Pikrotoxin, Köhler vindicirt sie dem reinen Pikrotoxin.

Das aus dem Fingerhut (*Digitalis purpurea*) dargestellte unter dem Namen Digitalin im Handel vorkommende gelbliche Pulver verhält sich ebenfalls nicht wie ein Alkaloid, stellt sich wenigstens nur durch eine Reaction, nämlich die, welche es mit Gerbstoff giebt, neben die Alkaloide, und ist ein Gemisch verschiedener Körper, die wahrscheinlich zu den Glycosiden gehören und sich gegen Reagentien fast gleich verhalten [2]).

---

[1]) 4 g Kupfervitriol in 16 g Wasser gelöst; ferner 20 g weinsaures Natrium-Kalium (Seignettesalz) in Wasser und 70 g Natronlauge von 1·2 gelöst; die erstere Lösung allmälig zu der letzteren gegossen, die dunkelblaue Flüssigkeit bis zu 115·5 cbcm verdünnt. Man muss sich vor dem Gebrauche der Fehling'schen Flüssigkeit stets überzeugen, dass sie nicht schon für sich beim Erhitzen Kupferoxydul ausscheidet.

[2]) Man unterscheidet bekanntlich im Handel zwei verschiedene Sorten Digitalin: deutsches und französisches; ersteres wird nach der Vorschrift von Walz, letzteres nach der von Homolle dargestellt. Beide Sorten bestehen im Wesentlichen aus einem Gemenge zweier verschiedener Körper, von welchen der eine, das Digitalin, krystallisirt, in Wasser sehr wenig löslich ist, der andere, das Digitalein, amorph ist und sich in Wasser leicht auflöst. Der krystallisirende Antheil des im Handel vorkommenden Digitalins ist wahrscheinlich identisch mit dem vor nicht sehr langer Zeit von Nativelle beschriebenen krystallisirten Digitalin. Behandelt man die saure Lösung des Handels-Digitalins mit Benzin, so wird derselben das Digitalin, nicht das Digitalein, entzogen. Schüttelt man nach der Entfernung des Digitalins die Lösung mit Chloroform, so geht das Digitalein in dieses über (Dragendorff). Das deutsche Digitalin enthält fast ausschliesslich Digitalein, das französische neben diesem wesentliche Mengen von Digitalin. Ich bemerke soeben, dass ich Seite 32 gesagt habe, dass Digitalin in Wasser unlöslich sei. Dieses bezieht sich auf das Digitalin im engeren Sinne. Ich hätte besser gethan, von dem Verhalten des Digitalins des Handels gegen Wasser zu sprechen.

Es ist löslich in Wasser zu einer trüben Lösung. Die Lösung schmeckt bitter, reagirt neutral, schäumt stark beim Schütteln und wird in nicht zu verdünntem Zustande durch Gerbstoff stark gefällt. Säuren erhöhen die Löslichkeit nicht, in der wässerigen Lösung entsteht, im Gegentheil, durch Salzsäure und Schwefelsäure ein flockiger Niederschlag. Von Weingeist, Amylalkohol und Chloroform wird es vollständig, von Aether und Benzin theilweise, von Petroleumäther nicht gelöst; die Aetherlösung hinterlässt beim Verdunsten einen harzigen Rückstand. Natronhaltiges Wasser löst es fast vollständig. Es geht schon aus saurer und auch aus alkalischer Lösung, beim Schütteln derselben mit Aether, theilweise in diesen über (Seite 53 Anmerkung). Sehr leicht kann es seiner sauren Lösung durch Chloroform entzogen werden.

Mit starker Salzsäure erwärmt entsteht eine grünliche oder bräunliche Lösung und es zeigt sich, nach dem Verdünnen, ein eigenthümlicher süsslicher Geruch, den man mit dem Geruche von Digitalis-Infusum vergleicht. Noch deutlicher tritt der Geruch hervor, wenn man Digitalin mit verdünnter Schwefelsäure einkocht. Feuchte Rückstände vom Verdampfen seiner Lösungen haben denselben Geruch.

Löst man, in einem Schälchen oder Uhrglase, ein Körnchen Digitalin mit Hülfe eines Glasstäbchens in concentrirter Schwefelsäure und rührt man dann die Lösung mit einem Glasstäbchen um, das in Bromwasser getaucht ist (das braune über Brom stehende Wasser), so kommt eine violett-röthliche Färbung zum Vorschein. Die Färbung, welche ganz an die Farbe der Blüthen der *Digitalis purpurea* erinnert, ist um so reiner, je weniger Digitalin, resp. je mehr Schwefelsäure genommen wurde, je weniger braun die Schwefelsäure durch das Digitalin gefärbt ist (Grandeau, Herbst). Die Reaction ist äusserst empfindlich und sie ist auch sehr charakteristisch, da nur das Delphinin eine ähnliche Reaction giebt. Dieses geht aber nicht aus saurer Lösung in Aether über. Man hüte sich vor zuviel Bromwasser; je weniger Substanz angewandt wurde, desto dünner das Glasstäbchen. Bei mehr Substanz wende man das Glasstäbchen, in Bromwasser getaucht, wiederholt an. Dragendorff wendet statt des Bromwassers eine Lösung von 1 Thl. Kaliumhydroxyd in 5 Thln. Wasser an, in welche er soviel Brom eingetragen hat, dass die Flüssigkeit gerade dauernd gelb gefärbt ist. Auch die Lösung des Digitalins in viel Schwefelsäure hat eine röthliche Farbe, welche schon Grandeau mit der Farbe der Blüthen der Digitalis vergleicht [1]).

Löst man eine Spur Digitalin nebst einer geringen Menge gereinigter Galle (*Fel tauri depuratum* der Pharmacopoe) in einem Schälchen in Wasser, fügt concentrirte Schwefelsäure hinzu und erwärmt dann auf

---

[1]) Sowohl Digitalin als auch Digitalein geben die Grandeau'sche Reaction, nur ist die Färbung beim ersteren nicht so schön, mehr blut- oder braunroth, als beim letzteren (Dragendorff).

60 bis 80° C. (nicht stärker), so färbt sich die Flüssigkeit wie bei der Pettenkofer'schen Gallensäurereaction prächtig roth (Brunner). Die Färbung ist begreiflich um so reiner, je reiner das angewandte Digitalin. Erwärmt sich in Folge des Zusatzes der Schwefelsäure die Flüssigkeit hinreichend, so tritt natürlich die Reaction von selbst ein.

Das Digitalin wirkt verlangsamend auf die Herzbewegung. Es gelingt durch subcutane Einspritzung kleiner Mengen von Digitalin-Lösungen bei Fröschen leicht diese Wirkung darzuthun.

Das Cantharidin ist der Bestandtheil der sogenannten spanischen Fliegen oder Canthariden (*Lytta vesicatoria*), auf welchem die blasenziehende Wirkung derselben beruht. Es enthält keinen Stickstoff, ist kein Alkaloid, sondern besitzt den Charakter einer Säure (oder eines Säureanhydrids). Es geht mit Basen ausgeprägte, recht beständige Salze ein. In reinem Zustande bildet es kleine farblose Schüppchen, welche in kaltem Wasser unlöslich sind, sich sehr schwer in heissem Wasser, leichter in säurehaltigem Wasser auflösen. Kali- oder natronhaltiges Wasser löst es sehr leicht. Die Lösung enthält salzartige Verbindungen des Cantharidins (cantharidinsaure Salze [1]). Alkohol löst es in geringer Menge, Aether reichlicher, Chloroform sehr reichlich. Auch in fetten Oelen ist es auflöslich. Diese Lösungen wirken selbst bei sehr geringem Gehalte an Cantharidin stark reizend und blasenziehend auf die Haut ein.

Es ist an sich wenig flüchtig, verflüchtigt sich aber aus seiner siedenden Lösung in Wasser und Weingeist mit den Wasserdämpfen resp. Weingeistdämpfen in geringer Menge.

Die mittelst einer geringen Menge von Kali- oder Natronlauge dargestellten Lösungen des Cantharidins werden in nicht zu verdünntem Zustande durch Chlorcalcium und Chlorbarium weiss, durch Quecksilberchlorid und salpetersaures Silber weiss und krystallinisch, durch schwefelsaures Kupfer grau gefällt. Aus den salzartigen Verbindungen wird das Cantharidin durch stärkere Säuren wieder abgeschieden. Aether, Benzin, Amylalkohol und namentlich Chloroform entziehen es seiner sauren, wässerigen Lösung, nicht seiner alkalischen.

Da charakteristische Reactionen auf Cantharidin nicht bekannt sind, so muss man zur Constatirung desselben wiederum zum physiologischen Experimente seine Zuflucht nehmen. Zu dem Zwecke nimmt man dasselbe in etwas heissem Provenceröl auf, tränkt mit der Lösung ein Läppchen von Leinwand (oder Charpie) und befestigt dieses mittelst Heftpflaster

---

[1]) Nach den Versuchen von Masing sind diese salzartigen Verbindungen höchst wahrscheinlich nicht auf das Cantharidin, sondern auf eine aus diesem durch Assimilation von Wasser entstehende Verbindung: Cantharidinsäure, welche durch stärkere Säuren wieder unter Abspaltung von Wasser in Cantharidin übergeführt wird, zu beziehen. Das Cantharidin wäre dann das Anhydrid der Cantharidinsäure, und stände beispielsweise in derselben Beziehung zu dieser, wie Santonin zur Santoninsäure (die in dem *Natrum santonicum* der Pharmacopoe enthaltene Verbindung).

auf dem Arme oder der Brust. Es wird bald Röthung der Haut resp. Pustel- oder Blasenbildung auf derselben eintreten. Die blasenziehende Eigenschaft des Cantharidins kann noch mit $^1/_{10}$ mg constatirt werden. Auch die Lösungen der salzartigen Verbindungen des Cantharidins wirken blasenziehend.

In keinem Falle mehr, als bei der Prüfung, ob bei einer gerichtlichen Untersuchung das eine oder andere Alkaloid vorhanden ist, kommt es nicht allein auf das Wissen, sondern auch auf das Können an. Jeder Anfänger wird die Reactionen mit Leichtigkeit erhalten, wenn er das reine Alkaloid in beliebiger Menge aus dem Präparatenglase nehmen kann. Man muss sich aber üben, Speisen, Contenta u. s. w., in welche absichtlich sehr kleine Mengen der Gifte gebracht sind, auf unten folgende Weise zu untersuchen und das Gift in dem Zustande, wie es dabei abgeschieden wird, zu erkennen.

Die Prüfung mit den Reagentien, welche eine charakteristische Färbung hervorrufen, wird in kleinen Porzellanschälchen ausgeführt, auf deren blendend weissen Fläche die Färbung am deutlichsten und schönsten sich zeigt [1]). Benutzt man kleine Uhrgläser, so werden diese auf weisses Papier gestellt.

Die Prüfung mit den Reagentien, welche ungefärbte oder nicht eben auffallend gefärbte Niederschläge hervorbringen, nimmt man in Uhrgläsern vor, welche auf eine dunkle Unterlage, z. B. ein Stück schwarzes Glanzpapier, gestellt sind. Oder man setzt Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit auf eine Glasplatte, welche auf schwarzem Papiere liegt.

Das Einbringen der Lösungen der Reagentien geschieht mittelst eines Glasstabes von hinreichender Dünne (etwa der eines Zündhölzchens) und angemessener Länge. Oft ist es zweckmässig, die Tropfen der Flüssigkeit und des Reagens', neben einander zu stellen und allmälig zusammenfliessen zu lassen. Nie vergesse man, dass die Menge des Reagens' der Menge der dadurch zu erkennenden Substanz angemessen sein muss. Dasselbe gilt auch für Lösungsmittel. Hat man z. B. eine Spur Alkaloid in einen Tropfen Wasser auf ein Uhrglas oder eine Glasplatte gebracht, so reicht auch die leiseste Spur verdünnter Salzsäure, oder, richtiger, salzsäurehaltigen Wassers aus, um eine Lösung zu bewirken. Uebersehuss an Säure kann durch Eintrocknen entfernt werden. Von einem grösseren so erhaltenen Tropfen kann man dann, mittelst eines Glasstabes, den man eintaucht, mehrere kleinere Tropfen auf die Glasplatte bringen, zur Prüfung mit Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Gerbstofflösung, Jodlösung, Platinchloridlösung, Goldchloridlösung u. s. w., die man natürlich ebenfalls mittelst eines dünnen Glasstabes dem Tropfen zugiebt. Beim Einbringen der Alkaloide in concentrirte Schwefelsäure ballen sie sich zu Klümpchen zusammen; man muss diese mit einem zarten Glasstabe zerrühren, und

[1]) Die Schälchen Nr. 11 der Meissener Fabrik sind sehr geeignet.

diesen dabei senkrecht halten, die Klümpchen setzen sich sonst an die Seite desselben an und sind dann schwierig abzustreichen. Uebergiesst man in einem Schälchen einen Verdampfrückstand mit concentrirter Schwefelsäure, so muss man oft recht lange rühren, ehe eine gleichförmige Lösung entsteht. Dass die Schwefelsäure völlig farblos sein muss, versteht sich von selbst, will ich aber doch hervorheben.

Das Verfahren, welches jetzt zur Aufsuchung von Alkaloiden im Allgemeinen bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen angewandt zu werden pflegt, ist wesentlich das Verfahren, welches ursprünglich von Stas nur zur Aufsuchung der flüchtigen Alkaloide empfohlen wurde und ist begreiflich im Laufe der Zeit modificirt worden. Es gründet sich darauf, dass die Alkaloide saure Salze bilden, die von Weingeist und Wasser gelöst werden, — dass die neutralen und sauren Salze der Alkaloide in Aether unlöslich sind, dass also kein Alkaloidsalz in Aether übergeht, wenn man eine neutrale oder saure Lösung desselben mit Aether schüttelt (Ausnahme siehe unten) — dass aber, wenn man diese Lösung mit Natronlauge oder mit kohlensaurem oder saurem kohlensaurem Natrium alkalisch macht, um das Alkaloid in Freiheit zu setzen, und nun mit Aether schüttelt, die Alkaloide von dem Aether aufgenommen werden, mit Ausnahme des Morphins, das nur unter gewissen Umständen in den Aether eingeht, unter anderen Umständen nicht, oder doch nur in Spuren, des Nareeins und Curarins, welche unter allen Umständen nicht in den Aether eingehen.

Wird nämlich die Lösung eines Morphinsalzes mit kohlensaurem oder saurem kohlensaurem Natrium alkalisch gemacht und sogleich mit Aether geschüttelt, so giebt die Lösung Morphin an Aether ab; vergeht aber vor dem Schütteln mit Aether soviel Zeit, dass das vom Natriumcarbonat frei gemachte Morphin krystallinisch wird, so nimmt der Aether so gut wie nichts von dem Alkaloide auf. Krystallinisches Morphin ist also in Aether so gut wie unlöslich; dies ergiebt sich auch daraus, dass sich beim Stehen der auf erst erwähnte Weise erhaltenen Aetherlösung des Morphins, das Alkaloid in kleinen Krystallen ausscheidet. Auch aus einer mit Natronlauge im Ueberschusse vermischten Lösung eines Morphinsalzes — ein Ueberschuss von Natronlauge löst bekanntlich das anfangs gefällte Morphin — nimmt Aether nur Spuren des Alkaloids auf (Seite 33) [1]).

Wie sich Morphin, Nareein, Curarin von den anderen Alkaloiden dadurch unterscheiden, dass sie aus alkalischen Lösungen nicht bemerkenswerth resp. gar nicht in Aether eingehen, so unterscheidet sich das Colchicin von den anderen Alkaloiden darin, dass es aus sauren Lösungen vom Aether aufgenommen wird (Seite 33). Aus Atropinsalz-Lösungen gehen kleine Mengen des Alkaloidsalzes in Aether über, ebenso gehen

[1]) Dies, von dem Verhalten der anderen Alkaloide abweichende Verhalten des Morphins, war von Stas übersehen, wurde aber im Laboratorium meines Vaters von v. Pöllnitz erkannt.

aus nicht sehr sauren Veratrinsalz-Lösungen kleine Mengen des Veratrinsalzes in den Aether ein.

Was im Vorstehenden für Aether gesagt ist, gilt im Allgemeinen auch für Amylalkohol. Nur nimmt derselbe, heiss, unter allen Umständen auch das Morphin und einen Theil des Narceins auf (Seite 33 [1]). In Bezug auf das Curarin hat sich, wie ebenfalls bereits Seite 33 gesagt worden ist, herausgestellt, dass dasselbe aus seiner alkalischen, wässerigen Lösung von Amylalkohol nicht aufgenommen wird.

In Bezug auf das Pikrotoxin und Cantharidin hat sich ergeben, dass dieselben aus sauren wässerigen Lösungen, beim Schütteln derselben mit Aether oder Amylalkohol, in diese übergehen und so von denjenigen Alkaloiden, welche unter diesen Umständen von Aether oder Amylalkohol nicht aufgenommen worden, zu trennen sind. Das Digitalin wird ebenfalls aus saurer Lösung von Aether und Amylalkohol aufgenommen, geht aber auch aus alkalischer Lösung in Aether über, was bei dem Pikrotoxin und Cantharidin nicht der Fall ist.

In dem Folgenden das Specielle des Verfahrens.

Ist das Alkaloid in Speisen, Contentis und dergleichen aufzusuchen, so vermischt man dieselben mit dem doppelten Gewichte möglichst starken, fuselfreien Weingeistes, setzt Weinsäure bis zur entschieden sauren Reaction hinzu (aber nicht mehr!) und digerirt in einem Kolben oder einer Kochflasche bei gelinder Wärme. Man verschliesst das Gefäss durch einen Kork, in welchem eine mehrere Fuss lange Glasröhre befestigt ist oder verbindet es in bekannter Weise mit einem schräg und nach oben gerichteten Liebig'schen Kühlapparate, damit die entweichenden Alkoholdämpfe verdichtet werden und zurückfliessen [2]); hat man Physostigmin zu vermuthen, so nimmt man die Behandlung mit Weingeist bei gewöhnlicher Temperatur und im Dunkeln vor, da bekanntlich dieses Alkaloid durch Säuren bei höherer Temperatur und im Lichte leicht Zersetzung (unter Rothfärbung seiner Lösung) erleidet (Seite 58).

Waren die Substanzen vorher auf Blausäure oder Phosphor untersucht und dazu verdünnt worden, so ist es erforderlich, oder doch zweckmässig, die flüssige Masse vorher im Wasserbade einzudicken, nachdem man sie vorher mit kohlensaurem Natrium fast neutralisirt hat, nämlich so weit, dass noch eben bemerkbare saure Reaction vorhanden ist [3]).

---

[1]) Kalter Amylalkohol wirkt auf krystallinisches Morphin und auf Narcein nur wenig lösend. Ein sehr gutes Lösungsmittel für Morphin, im Augenblicke, wo es aus einem Salze freigemacht wird, ist Essigäther, das Alkaloid krystallisirt aber sehr bald aus der Lösung heraus. Ein sehr gutes Lösungsmittel für Narcein ist Chloroform, doch entzieht auch dieses das Alkaloid seiner alkalischen Lösung nicht vollständig.

[2]) Der auf Seite 13 abgebildete Kühlapparat ist hierzu sehr geeignet.

[3]) Ich schreibe diese Neutralisation vor, um dem Vorwurfe zu begegnen, dass sich bei dem Eindicken Chlorarsen verflüchtigen könne. Alkalisch darf die Masse keinenfalls werden, es könnten sich Nicotin und Coniin verflüchtigen.

Liegen Organe, z. B. die Leber, zur Untersuchung vor, so werden diese zerschnitten und mit Weingeist, eventuell unter Zusatz von Säure, wiederholt ausgezogen.

Nach dem Erkalten wird der Auszug filtrirt, der Rückstand mit starkem Weingeist ausgewaschen und das Filtrat in gelinder Wärme (Wasserbad) eingedampft. Stas sagt, die Temperatur solle beim Eindampfen 35° C. nicht übersteigen; er empfiehlt das Verdampfen unter einer Glocke über Schwefelsäure, mit Benutzung einer Luftpumpe, wenn diese zu Gebote steht, oder das Verdampfen in einem warmen Luftstrome. Ich glaube nicht, dass das Abkürzen des Processes, durch Anwendung eines Wasserbades, in den meisten Fällen Nachtheile bringen könne. Will man äusserst vorsichtig sein, z. B. wenn man die Gegenwart von Physostigmin oder Cantharidin, Atropin, Hyoscyamin (letztere verflüchtigen sich mit Wasser- und Alkoholdämpfen s. oben) vermuthet, so benutze man das Wasserbad nur anfangs, beende das Verdampfen über Schwefelsäure, oder in einem Luftstrome [1]).

Bei dem Verdunsten des weingeistigen Auszugs scheiden sich fast immer Fett und harzige Stoffe ab; von diesen filtrirt man die rückständige, nunmehr wässerige Flüssigkeit ab, durch ein mit Wasser benetztes Filter. Das Filtrat und das Waschwasser verdampft man bis zur Extractconsistenz, wohl ohne Gefahr im Wasserbade, oder schliesslich unter einer Glocke über Schwefelsäure.

Der beim Verdampfen der wässerigen Flüssigkeit bleibende Rückstand wird, nach und nach, mit absolutem Alkohol verdünnt und dann giebt man noch soviel Alkohol zu, als zur Ausscheidung des dadurch Abscheidbaren erfordert wird. Uebergiesst man den Rückstand sogleich mit viel Alkohol, so ist ein vollständiges Ausziehen nicht zu erreichen, der Rückstand wird dann zu einem zähen Klumpen.

Der Alkohol-Auszug, klar abgegossen, oder durch ein mit Alkohol benetztes Filter filtrirt, wird verdunstet, der bleibende saure Rückstand in wenig Wasser gelöst, die Lösung, wenn sie sehr sauer sein sollte, bis zur schwach sauren Reaction mit sehr verdünnterNatronlauge (oder kohlensaurem Natrium) neutralisirt (mit äusserster Vorsicht, sie muss durchaus sauer bleiben!) und mit Aether geschüttelt [2]). Der Aether nimmt färbende Substanzen, eventuell Colchicin, Pikrotoxin, Digitalin, Cantharidin und kleine Mengen von Veratrin (auch Spuren von Atropin) auf, lässt die übrigen Alkaloidsalze sowie den Rest des Colchicins, Digitalins und Veratrins in der sauren wässerigen Flüssigkeit zurück. Hat sich die

---

[1]) Dazu bringt man die Flüssigkeit in eine tubulirte Retorte, erwärmt diese und saugt mittelst eines Aspirators oder einer Bunsen'schen Wasserpumpe Luft hindurch.

[2]) Ich will, vielleicht nicht zum Ueberflusse, bemerken, dass, wenn die Flüssigkeit durch unvorsichtige Anwendung des Alkalis alkalisch geworden sein sollte, sie durch ein Paar Tropfen Weinsäurelösung wieder sauer gemacht werden muss.

Aetherlösung von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, so giesst man sie in eine Flasche ab, oder nimmt sie mit einer Pipette ab, ersetzt sie durch eine neue Menge Aether, schüttelt, giesst ab und wiederholt das Schütteln mit Aether, bis derselbe nicht mehr gefärbt wird. Diese Aetherlösung wird zur späteren weiteren Untersuchung zurückgestellt; wir wollen sie mit P bezeichnen. Es kann die spätere Arbeit sehr erleichtern, wenn man die ersten sehr gefärbten Aetherauszüge für sich lässt, nicht mit den späteren vermischt. Die letzteren liefern Colchicin, Digitalin u. s. w. sehr rein.

Die durch Behandeln mit Aether gereinigte Alkaloidsalz-Lösung wird mit Natronlauge so alkalisch gemacht, dass sie Curcumapapier lebhaft bräunt, um die Alkaloide in Freiheit zu setzen, und das etwa vorhandene Morphin durch den Ueberschuss der Lauge zu lösen. Die alkalische Flüssigkeit schüttelt man nunmehr wiederum mit Aether. Die Alkaloide, das Morphin, Narcein und Curarin ausgenommen, gehen in denselben über. Ich empfehle, die Alkaloidsalz-Lösung, ehe man sie alkalisch macht, durch Erwärmen von dem Aether zu befreien, man ist dann sicherer, dass kein Morphin von Aether gelöst wird. In der Flüssigkeit vorhandener Aether löst nämlich von dem Morphin bemerkbar auf, in dem Momente, wo das Alkaloid frei wird. Nimmt man kohlensaures Natrium, anstatt der Natronlauge, was auch geschehen kann, so ist die Entfernung des Aethers noch nöthiger und dann muss man die Flüssigkeit eine Viertelstunde stehen lassen, ehe man sie mit Aether schüttelt, damit das Morphin krystallinisch und dadurch in Aether unlöslich werde.

Eine abgegossene, oder mit einer kleinen Pipette abgehobene Probe des Aetherauszuges lässt man in einem Uhrglase verdunsten, wobei man dies, zweckmässig, auf einen nicht über 30° C. warmen Ziegelstein stellt, um die Verdichtung von Wasserdampf durch die Verdunstungskälte zu verhüten (Seite 35). Man erkennt so, ob der Aether überhaupt etwas aufgenommen hat, eventuell, ob viel oder wenig, ob flüssiges, flüchtiges Alkaloid, ob starres nicht flüchtiges Alkaloid. Durch wiederholtes Schütteln mit Aether entzieht man der Flüssigkeit alles in Aether lösliche Alkaloid. Der Aetherauszug wird verdampft, die alkalische wässerige Flüssigkeit zur späteren Untersuchung auf Morphin, Narcein und Curarin bei Seite gestellt; wir wollen dieselbe mit M bezeichnen. Unerlässlich ist völlige Reinheit des Aethers, er muss frei von Weingeist und Weinöl sein, darf beim Verdunsten keinen riechenden Rückstand hinterlassen.

Nicotin und Coniin bleiben beim Verdunsten der Aetherlösung, welcher man durch einige Stückchen Chlorcalcium das Wasser entziehen kann, als ölige, riechende Tropfen zurück. Verdunstet die Lösung nicht in gelinder Wärme und ist sie nicht entwässert, so schwimmen die Tropfen in einer wässerigen Flüssigkeit. Durch Aufstellen des Glases oder Schälchens auf den erwärmten Stein verjagt man das Wasser.

Ob das Alkaloid Nicotin oder Coniin ist, darüber entscheiden die

Seite 35 u. f. angegebenen Versuche. Man constatirt den Geruch; man ermittelt die grössere oder geringere Löslichkeit in Wasser; sieht zu, ob die wässerige Lösung beim Erwärmen sich trübt oder nicht. Man bringt einen Theil des Alkaloids mit etwas Wasser in einem Uhrglase zusammen und verwandelt diesen durch äusserst vorsichtig mit einem Glasstäbchen zugefügte Salzsäure in Salz, wobei der Geruch verschwindet. Man verdunstet einen Tropfen der Salzlösung auf einem Uhrschälchen oder Glastäfelchen bei gelinder Wärme und betrachtet den Rückstand unter dem Mikroskope. Salzsaures Coniin ist krystallinisch, die Krystalle desselben sind doppelt brechend, salzsaures Nicotin ist amorph. Tropfen der Salzlösung und der wässerigen Lösung des Alkaloids, oder des mit Wasser gemischten Alkaloids, werden mit Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Gerbstofflösung, Jodlösung, Platinchloridlösung, Goldchloridlösung u. a. m. geprüft, wobei man so operirt, wie es Seite 63 beschrieben wurde. Nicotinlösungen werden noch in starken Verdünnungen (1 : 5000 resp. 1 : 10000) durch Platinchlorid, Goldchlorid gefällt, in Coniinlösungen ist die Grenze der Fällbarkeit durch die erwähnten Reagentien bei einer Verdünnung von 1 : 100 erreicht. Nicotin giebt in ätherischer Lösung mit Jod zusammengebracht die Roussin'schen Krystalle. Man berücksichtige, dass diese Reaction einen ziemlichen Aufwand von Material erfordert. Ist genügend Alkaloid vorhanden, so giebt man etwas des Alkaloids oder seiner Lösung in Aether (oder Petrolenmäther) in ein gut zu verschliessendes Glasröhrchen [1]).

---

[1]) Nur wenn alle Reactionen in bejahendem Sinne ausfallen, darf man bei dem Mangel an specifischen Erkennungsmitteln das vorliegende Alkaloid als Nicotin oder Coniin ansprechen. Man berücksichtige auch, dass im Pflanzenreiche ausser dem Nicotin und Coniin andere, meistens noch wenig gekannte sogenannte flüchtige und flüssige Alkaloide vorkommen, mit welchen, da diese an derselben Stelle, wie jene gefunden werden und sich im Allgemeinen wie Nicotin und Coniin verhalten, Verwechselung möglich wäre. Dahin gehören u. a.: Lobeliin, das Alkaloid der *Lobelia inflata*, Mercurialin, das Alkaloid der *Mercurialis perennis* und *annua*, Sparteïn, das Alkaloid des *Spartium scoparium*. Das Lobeliin riecht dem Kraute ähnlich, soll tabacksartig schmecken, giebt ein amorphes salzsaures Salz und färbt Fröhde's Reagens tief violett. Seine wässerige Lösung wird durch Kaliumbichromat und Pikrinsäure gefällt. Platinchlorid fällt noch bei starker Verdünnung (Dragendorff). Das Mercurialin soll nach Ammoniak und zugleich nach dem Kraute riechen, sehr flüchtig sein und mit Salzsäure ein regulär krystallisirendes Salz geben. Vielleicht ist es identisch mit Trimethylamin. Dieses Alkaloid kommt in zahlreichen Pflanzen (*Chenopodium Vulvaria*, *Cartaegus Oxyacantha* und *monogyna*, im Mutterkorne u. a. m.) vor und ist auch im Thierreiche (Häringslake) gefunden worden. Es unterscheidet sich durch seine grosse Flüchtigkeit von allen bekannten flüssigen Alkaloiden. Es siedet schon zwischen 4 und 5° C., und riecht stark ammoniakalisch, zugleich fischartig. Sein Dampf wird von Wasser, Weingeist, auch Aether begierig aufgenommen. Mit Salzsäure giebt es ein zerfliessliches Salz. Seine saure Lösung wirkt nach Dragendorff auf Kaliumwismuthjodid nicht fällend ein. Das Spartein soll nach Anilin riechen; das Alkaloid, was ich in meinem Laboratorium habe darstellen lassen, riecht für

Wenn man der sauren Alkaloidsalz-Lösung durch Behandeln mit Aether die färbenden Stoffe sorgfältig entzogen hat, so resultiren aus der

---

mich coniinartig, aber zugleich wie *Oleum animale aethereum*. Es schmeckt sehr bitter, und ist in Wasser wenig löslich. Die Lösung reagirt stark alkalisch. Sein salzsaures Salz ist geruchlos und amorph. Seine Pikrinsäureverbindung ist schwer löslich. Methylconiin und Conydrin, welche sich in dem Schierling und deshalb auch in dem käuflichen Coniin finden, verhalten sich gegen Reagentien wie Coniin. Conydrin ist fest. Sievert hat vor einiger Zeit (Zeitschr. für Naturwissenschaften 1869) aus dem Samen von *Lupinus luteus* verschiedene Conydrin- und Coniinsubstitute dargestellt, von welchen mir ein Originalpräparat zu Gebote stand. Dieses roch coniinartig, aber doch wesentlich verschieden vom Coniin, schmeckte intensiv bitter, gab ein amorphes salzsaures Salz, welches beim Erwärmen wie das Basengemisch roch. Die Lösung des salzsauren Salzes verhielt sich gegen die Gruppenreagentien wie eine Coniinsalzlösung, unterschied sich von dieser aber durch grössere Fällbarkeit. Eine concentrirte Salzlösung des Alkaloids wurde auch durch Platinchlorid gefällt. Nach Dragendorff soll Platinchlorid die Lösung der Lupinenalkaloide nicht fällen und das salzsaure Salz derselben nicht deutlich krystallinisch sein.

Auch mit den in der Natur nicht vorkommenden flüchtigen, flüssigen Basen, so namentlich mit dem Anilin, das jetzt in grosser Menge fabricirt wird, wäre Verwechselung denkbar. Das Anilin riecht eigenthümlich und färbt Chlorkalklösung (man vermeide einen Ueberschuss) violett. Die Lösung des Anilins in Schwefelsäure (Dihydrat) wird durch ein Stückchen Kaliumbichromat oder Ferridcyankalium königsblau gefärbt. Wird Anilin mit trocknem Sublimat erhitzt, die Masse nach dem Erkalten in Alkohol gelöst, so erhält man eine prächtig rothe Flüssigkeit.

Es ist hier wohl der geeignetste Ort, auch daran zu erinnern, dass bei der Fäulniss thierischer Stoffe nicht selten sich Körper bilden, welche nach ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften zu den flüssigen und flüchtigen Alkaloiden gehören. So hat Schwanert (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VII, 1332) bei einer gerichtlich-chemischen Untersuchung von bereits in Fäulniss übergegangenen Organtheilen eines plötzlich verstorbenen Kindes, nach der Stas'schen Methode, ein flüssiges Alkaloid erhalten, welches seiner leichten Flüchtigkeit und seines eigenthümlichen Geruchs wegen nicht als Coniin oder Nicotin angesprochen werden konnte. Da Schwanert vermuthete, dass das fragliche Alkaloid eine durch Fäulniss in den Organtheilen gebildete Base sei, so untersuchte er Theile einer unverdächtigen, vollständig in Fäulniss übergegangenen Leiche (Milz, Leber, Gedärme, Nieren) und stellte auch aus diesen den fraglichen alkaloidischen Körper dar. Er beschreibt denselben als ein eigenthümlich, dem Propylamin ähnlich riechendes gelbliches, stark alkalisch reagirendes Oel, welches nicht bitter schmeckt, leicht flüchtig ist und mit Salzsäure ein leicht zerfliessliches Salz eingeht. Die weingeistige Lösung desselben giebt mit Platinchlorid und Goldchlorid, Quecksilberchlorid u. a. m. Niederschläge. Die Base reducirt Fröhde's Reagens, auch Chromsäure in schwefelsaurer Lösung. Nach dem Bekanntwerden der Schwanert'schen Beobachtungen haben andere Experimentatoren ähnliche Beobachtungen publicirt. So Gude (Pharmac. Zeitung 1874), Brix (ibid.), Elsner (ibid.), Hager (Pharmac. Centralhalle 1874, Nr. 52), Oldekop (ibid. 1875, Nr. 8). Helm hat vor längerer Zeit aus den Leichentheilen eines angeblich durch Wasserschierlingswurzeln vergifteten Mannes einen coniinähnlichen Körper erhalten, welcher wahrscheinlich mit dem von den erwähnten Experimentatoren beobachteten Fäulnissproducte identisch gewesen ist (N. Jahrb. d. Pharm. 1870). Hager hat für die fragliche Base den Namen: Sep-

Aetherlösung die flüchtigen Alkaloide recht rein. Es ist aber noch eine nachträgliche Reinigung möglich. Man löst die Alkaloide in Aether,

---

ticin vorgeschlagen. Auch starre Basen hat man mittelst der Stas'schen Methode aus Organen dargestellt: vergl. Selmi (Bericht d. deutsch. chem. Ges. VI, 141), Rörsch und Fassbender (ibid. VII, 1064). Der von letzteren erhaltene Körper ging nicht nur aus alkalischer, sondern auch aus saurer Lösung in Aether über. Dupré (ibid. VII, 1491) giebt an, dass er in Gemeinschaft mit Bence Jones schon 1866 die Existenz eines alkaloidartigen Körpers in allen Theilen des menschlichen und thierischen Körpers nachgewiesen habe. Derselbe sei durch blaue Fluorescenzerscheinungen der Lösung seines Sulfats charakterisirt. Dupré nennt ihn wegen dieser Eigenschaft animalisches Chinoidin (vergl. auch Jahresb. d. Chem. 1866, 753).

Ein mit keinem der bekannten flüssigen und flüchtigen Alkaloiden zu identificirendes Alkaloid hat bei dem Process Krebs-Brandes, einer *cause célèbre*, welche im Herbste vorigen Jahres vor dem hiesigen Schwurgerichte verhandelt worden ist, eine grosse Rolle gespielt. Aus den Leichentheilen des hierorts unter verdächtigen Erscheinungen verstorbenen Bäckermeisters Krebs war von zwei hiesigen Chemikern nach der Stas'schen Methode (ausser Arsen) ein Alkaloid dargestellt und für Coniin angesprochen worden. Als Mitglied des Obersanitätscollegiums lag es mir ob, über das Gutachten der Chemiker ein Obergutachten abzugeben. Nach genauer Prüfung des mir zum Superarbitrium übergebenen Alkaloids und Vergleichung desselben mit Coniin und Nicotin musste ich erklären, dass dasselbe, obwohl dem Nicotin resp. Coniin sehr ähnlich, dennoch weder mit dem einen noch mit dem anderen identisch sein könne, war aber nicht im Stande, dasselbe auf ein anderes bekanntes Alkaloid zurückzuführen. Es roch nicht coniinartig, nach meinem Dafürhalten am ähnlichsten den Siewert'schen Lupinenalkaloiden und schmeckte intensiv bitter (Spuren des Alkaloids, welche sich beim Verdunsten seiner Lösung in Petroleumäther verflüchtigten, afficirten die Geschmacksnerven in hohem Grade). Hinsichtlich seiner Löslichkeit in Wasser (die Lösung trübte sich beim Erwärmen nicht), seiner Fällbarkeit durch Goldchlorid, Platinchlorid u. a. m. stellte es sich dem Nicotin an die Seite, unterschied sich von diesem aber dadurch, dass sein salzsaures Salz krystallinisch und doppelt brechend war. Mit Jod in ätherischer Lösung zusammengebracht, gab es nicht die Roussin'schen Krystalle, sondern reichliche Mengen kleiner, dunkelgrüner, nadelförmiger Krystalle. Es war in hohem Grade giftig. 7 cg in Wasser gelöst einem grossen Frosche subcutan beigebracht, tödteten denselben fast sofort; 44 mg einer erwachsenen Taube ebenso beigebracht, tödteten dieselbe nach wenigen Minuten.

Während der Schwurgerichtsverhandlungen traten sämmtliche chemische Sachverständige meiner Ansicht bei, so dass wir die u. a. an uns gestellte Frage: Ist in der am 8. December vorigen Jahres secirten Leiche des am 6. December e. a. verstorbenen Bäckermeisters K. Krebs resp. den den Sachverständigen übergebenen Theilen desselben und zwar: a. in dem Magen und dessen Inhalt b. in den übrigen Organen und Körpertheilen: ein Pflanzengift aufgefunden? — einstimmig dahin beantworteten: Aus den bei der am 8. December vorigen Jahres stattgehabten Section des am 6. December desselben Jahres verstorbenen Bäckermeisters Karl Krebs entnommenen Organen ist bei der chemischen Untersuchung auf Alkaloide nach der Stas-Otto'schen Methode ein flüchtiger, flüssiger Körper von den allgemeinen Eigenschaften der Alkaloide und giftiger Wirkung abgeschieden, der in seinem Verhalten gegen Reagentien eine gewisse Aehnlichkeit mit Coniin und Nicotin zeigt, von denselben jedoch in anderer Hinsicht so verschieden ist, dass er für Coniin oder Nicotin nicht angesprochen werden kann. Da nun nach dem jetzigen Stande der chemischen Wissenschaft dieser Körper weder mit einem bekannten Alkaloide,

oder noch besser in Petroleumäther [1]), setzt der Lösung etwas Wasser und soviel Weinsäure, oder verdünnte Schwefelsäure hinzu, dass das Wasser sauer wird und nach dem Schütteln mit der Aetherlösung sauer bleibt. Das saure Wasser entzieht der Aether- resp. der Petroleumätherlösung die Alkaloide, es entsteht eine wässerige Lösung von saurem Alkaloidsalze, färbende und fremde Stoffe bleiben in dem Aether oder Petroleumäther zurück [2]). Man giesst diesen ab und behandelt die wässerige Flüssigkeit wiederholt mit Aether oder Petroleumäther. Dann

---

noch mit einem anderen pflanzlichen Stoffe identificirt werden kann, so müssen wir es für unentschieden halten, ob der fragliche Körper pflanzlichen Ursprungs ist. Zur Motivirung unserer Antwort wiesen wir u. a. auf die oben erwähnten Beobachtungen von Schwanert, Rörsch und Fassbender u. A. m. hin. Die medicinischen Sachverständigen glaubten in Hinblick auf die giftigen Eigenschaften des fraglichen Alkaloids die Annahme, dass dasselbe putriden Ursprungs sein könne, ausschliessen zu müssen und erklärten es für ein Pflanzengift!

Bei dieser Gelegenheit haben — beiläufig bemerkt — Grote und resp. ich *Aethusa Cynapium*, *Chaerophyllum temulum*, *bulbosum* und *sylvestre*, *Cicuta virosa* und *Ranunculus sceleratus* vergeblich (nach der Stas'schen Methode) auf coniinähnliche Alkaloide untersucht. Nach Walz soll in *Aethusa Cynapium* eine flüssige nach Coniin und Nicotin riechende Base enthalten sein. — Auch Versuche über die Widerstandsfähigkeit des Coniins gegen Fäulniss habe ich bei Gelegenheit des erwähnten Processes angestellt. Sie beweisen, dass dieses Alkaloid der Fäulniss länger widersteht als man in Hinblick auf seine leichte Zersetzbarkeit glauben sollte. Milch, Blut, gährende Bierwürze, Fleisch wurden mit geringen Mengen Coniin versetzt und nach $1\frac{1}{2}$ bis $3\frac{1}{2}$ Monaten, während welcher die Substanzen bei 40 bis 50° C. gestanden hatten, auf Coniin geprüft. Es gelang in allen Fällen, die Base mit der grössten Sicherheit nachzuweisen. Auch aus einem mit wenigen Tropfen Coniin vergifteten Kaninchen konnte, nachdem dasselbe 4 bis 5 Monate bei Sommerwärme gelegen hatte und in stinkendste Fäulniss übergegangen war, das Coniin noch in namhafter Menge abgeschieden werden. Dass Nicotin der Fäulniss lange widersteht, ist bekannt. Orfila will dasselbe in Thierleichen noch 3 Monate nach dem Tode nachgewiesen haben, nach Taylor (wenn ich nicht irre) soll das Alkaloid sogar noch nach sieben Jahren nachweisbar gewesen sein!! (?)

Ein dem in den Leichentheilen des p. Krebs aufgefundenen Alkaloide in mancher Hinsicht ähnliches Alkaloid haben vor einiger Zeit die beiden hiesigen Handelschemiker aus faulen Intestinis von plötzlich crepirten jungen Gänsen dargestellt. Dieses schmeckte bitter, gab mit Jod in ätherischer Lösung kleine dunkelgrüne Nadeln, stellte sich hinsichtlich seiner Fällbarkeit nahe an das Nicotin, unterschied sich jedoch von dem Krebs'schen Alkaloide durch seine geringere Löslichkeit in Wasser und dadurch, dass seine Salzsäureverbindung amorph war.

[1]) Man benutze dazu einen möglichst niedrig siedenden Petroleumäther, welchen man sich aus grösseren Mengen des käuflichen Aethers durch fractionirte Destillation, zweckmässig unter Zusatz von etwas Provencer Oel, um etwaige Riechstoffe zurückzuhalten, darstellt. Der so gereinigte Aether verdunstet ohne einen Geruch zu hinterlassen. Ebenso reinigt man das Benzin, welches man zu gerichtlich-chemischen Untersuchungen verwenden will.

[2]) Auch Ueberreste von Colchicin, Digitalin bleiben eventuell, bei Anwendung von Aether in diesem zurück. In Petroleumäther ist Colchicin und Digitalin unlöslich. Etwa vorhandene Reste derselben (auch andere in Petroleumäther

macht man die gereinigte, wässerige, saure Flüssigkeit mit Natronlauge oder Ammoniak alkalisch, entzieht derselben das freigewordene Alkaloid durch Aether oder Petroleumäthor und gewinnt es durch Verdunsten der Aether- oder Petroleumätherlösung. Hat man aus ammoniakalischer Flüssigkeit die Alkaloide aufgenommen, so ist es zweckmässig, die Aether- oder Petroleumätherlösung vor dem Verdunsten wiederholt mit kleinen Mengen Wasser zu schütteln, um sie von aufgenommenem Ammoniak zu befreien. Stas empfahl so zu operiren; er liess nämlich den sauren Rückstand vom Verdampfen des Alkohol-Auszugs (siehe oben) sofort alkalisch machen und mit Aether schütteln, um das Alkaloid in diesen überzuführen, dann, wenn durch Verdunsten einer Probe das Vorhandensein von flüchtigem Alkaloid erwiesen war, die alkalische Flüssigkeit vollständig mit Aether erschöpfen, und nun das beim Verdunsten des Aetherauszugs bleibende unreine Alkaloid in angegebener Weise reinigen. In jener Zeit wusste man noch nicht, dass einer sauren Lösung von Alkaloidsalzen etwa darin vorhandenes Colchicin, Digitalin, Pikrotoxin (auch Cantharidin) durch Aether entzogen werden.

Wenn sich beim Verdunsten einer Probe des Aetherauszugs (siehe oben) die Abwesenheit von flüssigem flüchtigen Alkaloid, das Vorhandensein von starrem, nicht flüchtigem Alkaloid ergeben hat, so sei man mit dem, zum vollständigen Ausziehen des Alkaloids aus der alkalischen Flüssigkeit anzuwendenden Aether nicht sparsam, da diese Alkaloide in Aether meist nur wenig löslich sind (z. B. Strychnin). Der Auszug wird eingedampft. Beiläufig gesagt, geschieht dies nicht in einer grossen Schale, sondern man giebt von dem Auszuge in ein kleineres Schälchen, oder auf ein Uhrglas, lässt verdunsten und giebt, in dem Maasse als dies geschieht, von dem Auszuge nach [1]). Oder man concentrirt den Auszug, nach und nach, erst in einem Kochfläschchen an einer warmen Stelle und bringt ihn dann in das Schälchen oder auf das Uhrglas. Oder man verjagt den Aether vollständig im Kochfläschchen, löst den Rückstand in heissem Alkohol (auch wohl Benzin) und giebt diese Lösung in Schälchen.

Meistens findet sich in dem Schälchen, nach dem Verdunsten des Aetherauszugs, wenn dies langsam genug erfolgte, oben ein Ring von gelbem amorphen, nicht völlig reinem Alkaloide, an der tiefsten Stelle aber reines Alkaloid, mehr oder weniger deutlich krystallisirt, wenn es

---

nicht lösliche Alkaloide) werden deshalb schon beim Auflösen des Coniins oder Nicotins in Petroleumäther ungelöst bleiben. Was etwa von Colchicin und Digitalin neben Coniin oder Nicotin durch Petroleumäther gelöst wird, wird beim Schütteln der Petroleumätherlösung mit schwefelsäurehaltigem Wasser nicht in dem Petroleumäther bleiben, sondern in die saure wässerige Lösung übergehen. Einer sauren, wässerigen Lösung von Colchicin und Digitalin entzieht Petroleumäther nichts.

[1]) Schälchen, in denen Aetherlösung verdampft wird, dürfen nie zu weit gefüllt werden; der Auszug zieht sich sonst über den Rand.

überhaupt krystallisirbar ist. Die relativ grössten Krystalle giebt Narcotin; Strychnin tritt in kleinen vereinzelten Krystallblättchen auf. Beim raschen Verdunsten des Auszugs, in der Wärme, bleiben nur durchscheinende, amorphe Ringe zurück. Ein Zusatz von etwas Alkohol zu dem Aetherauszuge macht, dass sich der Rückstand mehr in der Mitte der Schälchen concentrirt. Ebenso treten Codein, Thebain, Papaverin, Brucin, Atropin in Krystallen auf. Veratrin tritt in der Regel als weisses Pulver auf, ebenso Delphinin, Aconitin, Emetin. Hyoscyamin und Physostigmin hinterbleiben als gelbliche, firnissartige Massen. Codein ist in Wasser leicht auflöslich, auch Hyoscyamin ist darin löslich. Ebenso Physostigmin. Atropin krystallisirt aus heissem Wasser in seidenglänzenden Nadeln.

Eine Reinigung des so erhaltenen Alkaloids, wenn sie erforderlich sein sollte, ist ähnlich wie oben angegeben, durch Verwandlung in Salzlösung und Behandeln dieser mit Aether zu erreichen. Man übergiesst das Alkaloid mit etwas Wasser, setzt Säure (verdünnte Schwefelsäure oder Weinsäure) hinzu, dass saure Lösung entsteht und schüttelt diese mit Aether. Die gereinigte Salzlösung wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und das freie Alkaloid in Aether übergeführt; der Aetherauszug verdunstet.

Zur Bestätigung, dass der Verdampfungsrückstand wirklich Alkaloid ist, und zur Ermittelung welches Alkaloid, schreitet man zu den Seite 33 u. f. angegebenen Versuchen.

Für die Prüfung mit den Reagentien auf Alkaloide im Allgemeinen verwendet man von dem nicht völlig reinen Theile des Rückstandes (dem harzigen Ringe im Schälchen). Man löst etwas davon mit der Spitze eines Federmessers ab, bringt es in ein kleines Uhrglas, giebt einen grossen Tropfen Wasser zu und eine Spur Salzsäure, um eine Salzlösung zu bilden, setzt kleine Tropfen von dieser auf eine Glasplatte, welche auf dunklem Papier liegt und prüft die Tropfen mit Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Kaliumwismuthjodid, Gerbstofflösung, Jodlösung, Platinchloridlösung, Goldchloridlösung u. a. m. (Seite 63). Sollte man beim Zusetzen der Säure nicht vorsichtig genug gewesen sein, so lässt man die saure Lösung eintrocknen und löst den Rückstand in einem Tropfen Wasser auf.

Zu den charakteristischen Reactionen nimmt man die reinsten Partikelchen des Rückstands von der tiefsten Stelle des Schälchens oder Uhrglases. Noch besser lassen sich manche dieser Reactionen hervorrufen, wenn man von dem Rückstande in einigen Tropfen Weingeist löst, die Lösung in verschiedenen Schälchen eintrocknen lässt und mit dem Verdampfrückstande operirt. Man bringt ein Körnchen in einen Tropfen oder ein paar Tropfen concentrirte Schwefelsäure, die sich auf einem Porzellanschälchen befindet. Färbt sich die Flüssigkeit innerhalb 2 bis 4 Stunden durch Gelb, Braun und Rothbraun violettroth, so liegt Aconitin vor (Seite 56). Kirschrothe Färbung, die beim Erwärmen eintritt, zeigt Veratrin an (Seite 51); blutrothe Färbung, die ohne Erwärmen sich zeigt, deutet auf Thebain (Seite 44). Wird die farblose oder schwach gelbliche

Lösung in kalter concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen violett, so liegt Papaverin vor. Unreines (rhoeadinhaltiges?) Papaverin löst sich schon in der Kälte mit blauvioletter Färbung auf (Seite 46). Ein anderes Körnchen löst man in einem oder einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure in einem Porzellanschälchen, um mit einem Stückchen chromsaurem Kalium auf Strychnin anzufragen. Oder man behandelt den Verdampfrückstand in einem Schälchen mit einer Lösung von chromsaurem Kalium, wie es Seite 47 beschrieben. Ein Körnchen, oder der Verdampfrückstand in einem Schälchen, wird mit concentrirter Salpetersäure betropft; violette Färbung deutet auf Colchicin, das hier ebenfalls noch zu suchen ist und sich schon durch die gelbe Farbe seiner Lösungen auszeichnet. Nach der Behandlung mit Salpetersäure macht man mit Alkalilauge alkalisch (Seite 53). Brucin färbt Salpetersäure schön roth und die durch Erwärmen gelb gewordene Flüssigkeit wird durch Zinnchlorür violett (Seite 50). Narcotin giebt sich durch die Unlöslichkeit seiner Krystalle in essigsäurehaltigem Wasser zu erkennen; in kalter concentrirter Schwefelsäure gelöst und eine Spur Salpetersäure in die Lösung gebracht, entsteht rothe Färbung (Seite 42). Codein ist in Wasser (warmem) leicht auflöslich. Bringt man das feste Alkaloid mit wenig Zuckerlösung und Schwefelsäure zusammen, so stellt sich beim Erwärmen purpurrothe Färbung, ähnlich wie bei Gallensäure, ein. Die bis auf 150°C. erwärmte Lösung des Alkaloids in concentrirter Schwefelsäure wird nach dem Erkalten durch etwas Salpetersäure blutroth (Seite 44). Auf Aconitin kann man auch mit Phosphorsäure prüfen (Seite 56). Auch auf Digitalin prüfe man noch, denn wie Colchicin ist es der sauren Lösung durch Aether kaum vollständig zu entziehen.

Hat man auf diese Weise die Natur des Alkaloids erkannt, so macht man begreiflich noch bestätigende Versuche, wenn Material dazu vorhanden. Reicht die Menge der Substanz aus, so wird die Wirkung auf ein kleines Thier versucht.

Ist keins von den aufgeführten Alkaloiden nachzuweisen, ohngeachtet die Reagentien auf Alkaloide im Allgemeinen das Vorhandensein eines Alkaloids dargethan haben, so muss dies ein Alkaloid sein, für welches es an einem sehr charakteristischen Erkennungsmittel noch fehlt, also z. B. Atropin, Delphinin, Physostigmin, Hyoscyamin, Emetin. Für Atropin ist die pupillenerweiternde Wirkung bezeichnend, die an dem Auge einer Katze versucht werden kann. Der liebliche Blumengeruch beim Erhitzen mit Schwefelsäure und molybdänsaurem Ammon, wird sich wohl selten erkennen lassen (Seite 54). Auch Hyoscyamin erweitert die Pupille (Seite 55), während Physostigmin die Pupille bedeutend verengert. Man stellt den Versuch wiederum an dem Auge einer Katze an (Seite 58). Physostigmin wird in wässeriger Lösung durch Chlorkalklösung roth gefärbt. Delphinin giebt mit Schwefelsäure und Bromwasser eine ähnliche Reaction wie Digitalin unter diesen Umständen (Seite 55). Emetin wirkt brechenerregend. Man bediene sich zu dem Versuche eines Frosches und bringe

das Alkaloid subcutan bei. 1·5 bis 2 mg sind zu dem Versuche erforderlich. Emetin löst sich ausserdem in Fröhde's Reagens fast augenblicklich mit schön rother Farbe auf (Seite 59).

Wie oben gesagt ist (Seite 67), geht das Morphin bei der Behandlung der durch Natronlauge alkalisch gemachten Alkaloidsalzlösung mit Aether, nicht, oder doch nur in Spuren, in diesen über, sondern bleibt in der alkalischen Flüssigkeit, wie Narcein und Curarin, welche aus ihren alkalischen Salzlösungen von Aether unter keinen Umständen aufgenommen werden (Seite 65), zurück. In dieser Flüssigkeit, sie ist mit M bezeichnet worden, hat man also Morphin, Narcein und Curarin zu suchen. Ich betrachte dies eigenthümliche Verhalten des Morphins, Narceins und Curarins als höchst erwünscht für unseren Zweck, weil es die Trennung dieser Alkaloide von den anderen Alkaloiden ermöglicht. Wie ebenfalls schon oben gesagt wurde, werden die Reactionen des Strychnins durch Morphin beeinträchtigt (Seite 49) und giebt Curarin mit Chromsäuresalz eine ähnliche Reaction, wie Strychnin (Seite 57 [1]).

Das Morphin lässt sich in der Flüssigkeit M mit grosser Leichtigkeit unmittelbar nachweisen. Man verjagt aus derselben den Aether durch Erwärmen, giebt eine Probe (1 oder 2 CC.) davon in eine Glasröhre und macht sie mit verdünnter Schwefelsäure sauer. Nunmehr setzt man ein Paar Tropfen Schwefelkohlenstoff oder Chloroform und ein Körnchen Jodsäure zu und schüttelt tüchtig. Tritt rothe Färbung des Schwefelkohlenstoffs resp. Chloroforms ein, so kann Morphin vorhanden sein. Einen sicheren Schluss auf die Gegenwart des Morphins zu ziehen, gestattet der Eintritt der Reaction nicht, da in der Flüssigkeit Körper enthalten sein können, welche, wie das Morphin, die Jodsäure reduciren [2]). Bleibt der Schwefelkohlenstoff resp. das Chloroform ungefärbt, so kann man mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass Morphin in nachweisbarer Menge nicht vorhanden ist.

Um das Morphin aus der Flüssigkeit M zu erhalten, wird auf folgende Weise operirt. Man giebt zu der, durch Erwärmen von Aether befreiten Flüssigkeit, wenn sie trübe sein sollte, noch ein wenig Natronlauge hinzu, um sicher alles Morphin zu lösen, und filtrirt sie, wenn nöthig. Hierauf mischt man derselben concentrirte Salmiaklösung zu und lässt sie in einem offenen Gefässe längere Zeit stehen. Durch den Salmiak kommt Ammoniak an die Stelle des Natrons in die Flüssigkeit; das Morphin fällt entweder sogleich nieder, oder scheidet sich aus der ammoniakalischen Flüssigkeit in dem Maasse, als das Ammoniak abdunstet, in Krystallen aus, von denen man die Flüssigkeit abgiessen und die man durch Abspülen reinigen kann.

[1]) Nach einer Angabe von Neubauer soll unter Umständen Morphin in namhafter Menge neben Strychnin aus alkalischer Lösung in Aether übergehen. Wir haben es nie in Lösung bringen können.

[2]) Wenn man Natronlauge mit Schwefelsäure übersättigt und die Flüssigkeit mit Schwefelkohlenstoff und Jodsäure schüttelt, zeigt sich bisweilen eine schwach röthliche Färbung des Schwefelkohlenstoffs.

Noch sicherer lassen sich kleine Mengen von Morphin auf folgende Weise erhalten. Man schüttelt die durch Salmiak ammoniakalisch gemachte Flüssigkeit M ohne Verzug mit Amylalkohol (reinem Fuselöl, Siedep. 130 bis 134° C.); dieser nimmt das Morphin auf und hinterlässt es beim Verdampfen an einer warmen Stelle [1]). Da der Amylalkohol einen weit höheren Siedepunkt hat, also weit weniger flüchtig ist, als Aether, so kann das Lösungsvermögen desselben durch Erwärmen erhöht werden. Die Trennung der Lösung des Morphins in dem Amylalkohol von der wässerigen Flüssigkeit, auf welcher sie schwimmt, wird durch Abgiessen, oder durch eine Saugpipette oder durch einen Trichter bewerkstelligt.

Wenn man auf die erst erwähnte Art und Weise operirte, so unterlasse man nicht, mag sich Morphin ausgeschieden haben oder nicht, die Flüssigkeit nachträglich noch mit Amylalkohol zu behandeln, um Spuren des Alkaloids in diesen überzuführen.

Anstatt die Flüssigkeit M durch Salmiak ammoniakalisch zu machen, kann man dieselbe auch mit Salzsäure erst schwach sauer und hierauf durch Ammoniakflüssigkeit schwach ammoniakalisch machen. Namentlich für die Behandlung mit Amylalkohol halte ich dies für besser.

Die Reinigung des beim Verdampfen der Amylalkohollösung erhaltenen Morphins, wenn sie nöthig sein sollte, wird wesentlich wie die Reinigung anderer Alkaloide ausgeführt. Man löst das Alkaloid in Amylalkohol und schüttelt die Lösung mit heissem Wasser, das mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert ist. Das saure Wasser entzieht dem Amylalkohol das Alkaloid, färbende Stoffe u. s. w. bleiben im Amylalkohol zurück. Durch wiederholtes Schütteln der heissen wässerigen Flüssigkeit mit Amylalkohol lassen sich die färbenden Stoffe vollständig entfernen. Die so gereinigte Alkaloidsalzlösung wird nun mit Ammoniak alkalisch gemacht und ihr durch Schütteln mit Amylalkohol in der Wärme das Morphin entzogen. Der Auszug, verdampft, giebt das Morphin.

Es ist wohl kaum nöthig zu sagen, dass man auch sogleich die erst erhaltene Lösung des Morphins in Amylalkohol, in welcher das Alkaloid möglicher Weise mit färbenden Stoffen u. s. w. vorkommt, mit heissem sauren Wasser schütteln und so eine wässerige Lösung von reinerem Alkaloidsalze erzielen kann, aus welcher dann das Morphin durch Ammoniak in Freiheit gesetzt und in Amylalkohol übergeführt wird [2]).

---

[1]) Auch aus der von Natron alkalischen Flüssigkeit geht Morphin in den Amylalkohol über, aber nicht so leicht wie aus einer ammoniakalischen Flüssigkeit.

[2]) Erdmann und v. Uslar sind es gewesen, welche den Amylalkohol zur Ausmittelung der Alkaloide bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen zuerst anwandten, und zwar in weit ausgedehnterem Maasse, als es sich aus Vorstehendem ergiebt. Sie empfahlen nämlich, den Amylalkohol allgemein, anstatt des Aethers, als Lösungsmittel für die Alkaloide. Wegen seiner geringen Flüchtigkeit ist er nicht gut für flüchtige und leicht zersetzbare Alkaloide (Coniin, Nicotin Atropin u. a. m.) zu benutzen, und dass er Morphin zugleich mit den anderen Alkaloiden löst, halte ich für keinen Vorzug. Ueberdies trennt sich der Amylalkohol weit weniger gut von wässerigen Flüssigkeiten

Kommt in der mit Amylalkohol zu behandelnden Flüssigkeit M Arsenigsäuresalz (in Folge des Gehaltes der Objecte an arseniger Säure) vor, so wird dieses in geringer Menge, worauf Kubel zuerst aufmerksam gemacht hat, derselben, wie das Morphin, durch Amylalkohol entzogen und bleibt neben dem Morphin beim Verdunsten des Lösungsmittels zurück [1]). Da arsenige Säure aus Jodsäure Jod frei macht, ausserdem wegen ihrer reducirenden Wirkung die meisten anderen Reactionen des Morphins beeinträchtigt (z. B. die mit Salpetersäure, Schwefelsäure und Salpetersäure resp. chromsaurem Kalium), so muss man in solchem Falle die arsenige Säure fortschaffen und nichts ist leichter als dieses. Man leitet zu dem Zwecke in die durch Salzsäure sauer gemachte Flüssigkeit M Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung, wodurch alles Arsen als Tersulfid abgeschieden wird. Dem (durch Ammoniak) alkalisch gemachten Filtrate entzieht Amylalkohol das Morphin, frei von arseniger Säure.

Zur Constatirung, dass das, was man auf die eine oder andere Weise gefunden, wirklich Morphin ist, werden nun die S. 40 u. f. mitgetheilten Versuche angestellt. Ein Körnchen des erhaltenen Alkaloids erwärmt man ziemlich stark mit concentrirter Schwefelsäure und fügt zu derselben nach dem Erkalten eine Spur Salpetersäure. Bei Gegenwart von Morphin tritt blutrothe Färbung ein. — Man bringt in einen oder einige Tropfen Salpetersäure ein Körnchen der Substanz; Morphin färbt die Säure roth. — Man giebt in ein Glasröhrchen etwas Wasser, löst ein wenig Jodsäure darin, fügt einige Tropfen Schwefelkohlenstoff zu und schüttelt. Bleibt der Schwefelkohlenstoff ungefärbt, so setzt man ein Körnchen der Substanz zu; ist sie Morphin, so lagert sich der Schwefelkohlenstoff, nach tüchtigem, anhaltendem Schütteln, roth oder röthlich gefärbt ab. — Ein Paar Körnchen löst man, in einem Schälchen, in Wasser und der eben erforderlichen Menge Salzsäure. Die Lösung lässt man eintrocknen, um jede Spur freier Säure zu entfernen. Von der Lösung (wässerigen) des Rückstandes verwendet man einzelne Tropfen zur Prüfung mit Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Jodlösung und mit den Lösungen von Platinchlorid, Goldchlorid und Gerbstoff. Die ersteren bringen die a. a. O. beschriebenen Fällungen hervor, wenn die Körnchen Morphin sind, während Gerbstofflösung keine Fällung oder nur eine sehr geringe Trübung bewirkt. Zu dem Reste der Lösung in dem Schälchen giebt man mit einem Glasstabe höchst ver-

---

als der Aether, der in dieser Beziehung bisweilen schon Last genug macht, und die Lösung der Alkaloide in Amylalkohol liefert beim Verdunsten nicht so leicht Krystalle, wie die Lösung in Aether. Zum Abscheiden des Morphins in oben angegebener Weise ist aber der Amylalkohol ganz vortrefflich. Der widrige Geruch und die den Kopf einnehmende Wirkung des Dunstes sind freilich keine angenehme Zugaben. Auch Benzin und Petroleumäther trennen sich unter Umständen sehr schwierig von wässerigen Flüssigkeiten. Zusatz von einigen Tropfen Weingeist bewirkt dann meistens die Trennung. Ebenso bei Amylalkohol.

[1]) Auch freie arsenige Säure löst sich in Amylalkohol.

dünnte Eisenchloridlösung (oder ein Körnchen Eisenammonalaun); es tritt blaue Färbung ein, beim Vorhandensein von Morphin.

Auch nach Narcein hat man in der Flüssigkeit M zu suchen, da Aether, wie gesagt, weder seiner sauren, noch seiner alkalischen Lösung das Alkaloid entzieht. Amylalkohol entzieht dasselbe der alkalischen Flüssigkeit, aber nie vollständig und hinterlässt es beim Verdunsten. Die Reinigung des aus der Amylalkohollösung bleibenden Alkaloids, wird, wenn nöthig, wiederum wie die Reinigung anderer Alkaloide ausgeführt. Man löst das Narcein in heissem Amylalkohol und schüttelt die Lösung mit heissem durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser. Das Alkaloid geht aus dem Amylalkohol in die wässerige Flüssigkeit über, färbende Stoffe u. s. w. bleiben in dem Amylalkohol. Wenn man durch wiederholtes Schütteln der wässerigen Salzlösung mit Amylalkohol dieselbe vollständig gereinigt hat, wird sie mit Ammoniak alkalisch gemacht und ihr durch wiederholtes Schütteln mit Amylalkohol in der Wärme das Narcein wieder entzogen. Der Auszug liefert beim Verdampfen das reine Narcein. Sehr leicht kann man der gereinigten, alkalischen Salzlösung das Narcein auch durch Chloroform entziehen. Die Trennung des Narceins von etwa vorhandenem arsenigsaurem Salze wird auf dieselbe Weise wie die Trennung desselben vom Morphin bewerkstelligt. Das Narcein krystallisirt aus heissem Wasser sehr leicht und ist durch seine Löslichkeit in Wasser auch leicht von etwa vorhandenem Morphin, welches im Wasser so gut wie unlöslich ist, zu trennen. Zur Bestätigung, dass das, was der Amylalkohol zurückgelassen hat, Narcein ist, dienen die oben (Seite 44 u. f.) angegebenen Reactionen. Ein Körnchen des festen Rückstandes wird mit Jodwasser übergossen; Narcein wird blau gefärbt. Ein anderes Körnchen wird in heissem Wasser gelöst und Kaliumzinkjodid hinzugefügt. Enthält die Lösung Narcein, so scheiden sich lange Nadeln aus, welche nach einiger Zeit blau werden. Enthält das Kaliumzinkjodid freies Jod, so fallen die Krystalle sogleich blau aus. Andere Pröbchen prüft man mit Schwefelsäure, Erdmann's Mischung, Fröhde's Reagens u. a. m. auf die oben angegebene Weise.

Wie gesagt, geht bei der Behandlung der alkalischen Alkaloidsalzlösung M mit Amylalkohol das Narcein nur zum Theil, das Curarin gar nicht in diesen über. In der nach der Behandlung jener Lösung mit Amylalkohol bleibenden Flüssigkeit, wir wollen sie M′ nennen, hat man demnach eventuell den Rest des Narceins und die ganze Menge des Curarins zu suchen. Zur Isolirung des Narceins kann man nach Dragendorff auf folgende Weise verfahren. Man trocknet die alkalische Flüssigkeit unter Zusatz von etwas Glaspulver im Wasserbade völlig ein, übergiesst den zerriebenen Rückstand in einem Kölbchen mit möglichst wasserfreiem Alkohol und lässt bei gelinder Wärme einige Stunden unter häufigem Umschütteln stehen. Hierauf leitet man in die Flüssigkeit zur Ueberführung des freien Alkalis in unlösliches Kohlensäuresalz einen mässigen Strom von (durch Schwefelsäure) getrockneter Kohlensäure

ein, bringt das Ganze auf ein Filterchen, wäscht das Unlösliche mit absolutem Weingeist aus und verdampft den alkoholischen Auszug, welcher nun eine verhältnissmässig reine Narceinlösung darstellt, im Wasserbade. Der Rückstand wird zur Entfernung von etwa vorhandenen in Wasser unlöslichen Stoffen (Fett und dergleichen) wieder in warmem Wasser aufgenommen (weil Narcein in kaltem Wasser schwer löslich ist), das ungelöst Bleibende durch ein kleines Filter entfernt, das klare wässerige Filtrat im Wasserbade eingedampft, und der Rückstand wieder in Alkohol unter Erwärmen aufgenommen. Die alkoholische Lösung liefert beim Verdunsten in der Regel das Narcein in einem für die Anstellung der Reactionen hinreichend reinem Zustande. Sollte dieses nicht der Fall sein, so muss man die noch vorhandenen Verunreinigungen durch Wiederholung der beschriebenen Operationen so weit wie möglich zu entfernen suchen. Auf dieselbe Weise kann man auch das Curarin aus der Flüssigkeit M′ isoliren. Man berücksichtige, dass Curarin in Wasser leicht löslich ist, dass man also dem beim Verdunsten des alkoholischen Auszuges bleibenden Rückstande, das etwa darin vorhandene Curarin schon durch Behandeln mit kaltem Wasser entziehen kann. Die Leichtlöslichkeit des Curarins steht der Reindarstellung desselben sehr im Wege. Dass man nach Narcein in der Flüssigkeit M′ nur dann zu suchen braucht, wenn man dasselbe schon in dem Amylalkoholauszuge aus der Flüssigkeit M nachgewiesen hat, liegt auf der Hand.

Zur Bestätigung, dass das, was man auf die soeben angegebene Weise aus der Flüssigkeit M′ isolirt hat, Narcein ist, schreitet man wiederum zu den auf Seite 78 angegebenen Versuchen. Narcein ist leicht (aus siedendem Wasser) in Krystallen zu erhalten, schmeckt schwach bitter, hinterher styptisch und wird durch Jodwasser blau gefärbt. Seine Salzlösung giebt mit Kaliumzinkjodid einen allmälig blau werdenden Niederschlag. Curarin wird wohl meistens nur als amorphe, sehr hygroskopische Masse resultiren. Es schmeckt stark bitter und ist durch sein Seite 57 angegebenes Verhalten gegen Schwefelsäure und chromsaures Kalium ausgezeichnet. Ist genug Material vorhanden, so werden selbstverständlich noch andere bestätigende Versuche angestellt. Auch die Wirkung auf ein kleines Thier (Frosch) kann versucht werden.

Für den Fall, dass es mit Hülfe der angegebenen Methode nicht gelingen sollte, das Curarin in dem Grade von Reinheit zu isoliren, wie es zur Anstellung der Reactionen erforderlich ist, empfehle ich das unreine Alkaloid nach dem Vorgange von Dragendorff wiederholt mit kleinen Mengen von Chloroform zu behandeln. Die ersten Auszüge enthalten neben kleinen Mengen von Curarin die noch vorhandenen färbenden Stoffe, die späteren Auszüge ein verhältnissmässig reines Alkaloid. Das, was diese beim Verdampfen hinterlassen, wird zur Anstellung der chemischen Reactionen benutzt, während die Verdunstungsrückstände der ersten Auszüge zu dem physiologischen Experimente dienen können.

Nach Pikrotoxin, Colchicin, Digitalin und Cantharidin hat man in

dem Seite 67 mit P bezeichneten Aetherauszuge aus der sauren Flüssigkeit zu suchen, welcho eventuell Alkaloidsalz enthält. Man erinnere sich, dass die Behandlung dieser sauren Flüssigkeit mit Aether zugleich die Entfernung färbender Stoffe bezweckt, die sich daher in dem Aetherauszuge finden. Der beim Verdampfen dieses Auszuges bleibende Rückstand ist deshalb mehr oder weniger stark gefärbt. Er reagirt auch stets sauer (von Weinsäure, Milchsäure), wenn man nicht, wie es vorgeschrieben wurde, die saure Reaction der Flüssigkeit, vor dem Schütteln mit Aether, abgestumpft hat [1]). Man erinnere sich ferner, dass ich gerathen habe, die letzten Aetherauszüge aus der sauren Flüssigkeit für sich zu lassen, da sie fast frei sind von färbenden Stoffen; endlich, dass auch geringe Mengen von Veratrin und von Atropin in den Aether übergehen [2]).

Da Pikrotoxin sowohl, als Colchicin und Digitalin, in heissem Wasser löslich sind, so behandelt man den Rückstand im Schälchen mit Wasser, unter Erwärmen, und trennt die Lösung von dem harzartigen Ungelösten. Gelbe Färbung der Lösung deutet hier schon auf Colchicin. Sollte die Lösung auffallend sauer reagiren, so ist es rathsam, die Säure durch einige Körnchen gefällten kohlensauren Calciums zu neutralisiren, sie einzudampfen, den Rückstand mit Aether auszuziehen, bis zur Erschöpfung, den Aetherauszug verdunsten zu lassen und den Rückstand in Wasser zu lösen, wobei das etwa vorhandene Veratrin zum grössten Theile zurückbleiben wird.

Man ermittelt nun den Geschmack der Lösung, eventuell, nachdem sie durch Verdunsten concentrirt ist. Pikrotoxinlösung schmeckt stark bitter. Digitalinlösung schmeckt kratzend, ekelhaft.

Einen Tropfen der Lösung prüft man mit Gerbstofflösung; Colchicin und Digitalin (dies wenn die Lösung nicht zu verdünnt) werden dadurch gefällt, Pikrotoxin nicht. Colchicin wird auch durch Jodlösung und Goldlösung gefällt, die beide weder auf Digitalin noch Pikrotoxin wirken. Man denke an die Spuren Atropin und Veratrin.

Auf den Verdampfrückstand von einigen Tropfen der Lösung lässt man concentrirte Salpetersäure fliessen; die für Colchicin charakteristische violette Färbung lässt sich erkennen, selbst wenn der Rückstand extract-

---

[1]) Dass aus einer nur schwach sauer reagirenden Flüssigkeit keine Säure in den Aether übergeht, muss darin begründet sein, dass eine solche nicht freie Säure, sondern saures Salz enthält, welches keine Säure an den Aether abgiebt. Oxalsäure wird bei mir nicht mehr zum Ansäuern genommen, weil sie auch als saures Salz in Aether eingeht.

[2]) Reagirt die Alkaloidsalzlösung stark sauer, so gehen nur Spuren von Veratrinsalz, welche kaum nachweisbar sind, in den Aether über. Dass Spuren von Atropinsalz in den Aether übergehen, beruht darauf, dass der Aether beim Schütteln mit der sauren Lösung wasserhaltig wird und so die Fähigkeit erhält, von dem Salze kleine Mengen aufzunehmen. Wird der atropinhaltige Aether 1 bis 2 Male mit Wasser geschüttelt, so wird das Alkaloidsalz dem Aether wieder entzogen.

artig, braun sein sollte; dann verdünnt man und macht mit Alkalilauge alkalisch, wodurch die rothgelbe Färbung zum Vorschein kommt (S. 53).

Den Verdampfrückstand von einigen Tropfen der Lösung löst man in concentrirter Schwefelsäure, und diese Lösung rührt man mit einem in Bromwasser getauchten Glasstabe um. Digitalin giebt die charakteristische röthliche Färbung (Seite 61). Die späteren Aetherauszüge aus der sauren Flüssigkeit, für sich verdampft, liefern eventuell Colchicin und Digitalin sehr rein für die Versuche (siehe oben).

Pikrotoxin muss man krystallisirt zu erhalten suchen; die langen seidenglänzenden, von einem Punkte strahlig ausgehenden Krystalle, mit denen sich ein Uhrglas überzieht, auf welchem eine weingeistige oder wässerige Lösung von Pikrotoxin langsam verdunstet, sind höchst charakteristisch. Auch beim Verdunsten eines Tropfens der Lösung auf einem Objectglase entstehen sie und sind dann unter dem Mikroskope leicht zu erkennen.

Leider geben nur sehr reine Lösungen diese charakteristische Krystallisation. Eine solche Lösung wird oft auf folgende Weise erhalten. Man verdampft die wässerige Lösung, zieht den Rückstand mit Aether in gelinder Wärme aus, lässt den abgegossenen Auszug in einem Uhrglase verdunsten, löst den Rückstand, im Glase, in Weingeist, in gelinder Wärme und stellt diese Lösung zum freiwilligen Verdunsten hin. Das Uhrglas erscheint dann ausgekleidet mit den zarten Pikrotoxinkrystallen.

Sollte die wässerige Lösung sehr gefärbt sein, so giebt man ihr vorsichtig eine Lösung von essigsaurem Blei hinzu, so lange Fällung entsteht, filtrirt, beseitigt aus dem Filtrate das Blei durch Schwefelwasserstoff, filtrirt und verdampft das Filtrat oder schüttelt es mit Aether. (Auf diese Weise ist es uns auch gelungen, sehr reines Digitalin für die Digitalinreaction zu erhalten.)

Mit den Krystallen, oder mit einem möglichst reinen Verdampfrückstande werden die Seite 60 angeführten Versuche angestellt. Man macht namentlich eine wässerige Lösung durch einen Tropfen oder ein Paar Tropfen Natronlauge alkalisch, fügt einen Tropfen oder ein Paar Tropfen Fehling'sche Flüssigkeit hinzu und erhitzt; Pikrotoxin bewirkt die Ausscheidung von gelbem oder rothgelbem Kupferoxydul. Bei sehr geringer Menge tritt nur gelbliche Trübung ein [1]).

---

[1]) Es ist vielleicht nicht überflüssig darauf aufmerksam zu machen, dass auch Caffein, das Alkaloid des Thees und Kaffees, auf welches man bei Untersuchung von Absuden dieser Genussmittel oder diese enthaltenden Mageninhalt stossen kann, aus saurer Lösung in Aether (auch in Benzin und Chloroform) übergeht. Es krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln und ist leicht daran zu erkennen, dass es mit etwas Salzsäure und chlorsaurem Kalium behandelt eine Lösung giebt, die einen gelbrothen, beim Uebergiessen mit Ammoniak prachtvoll murexidroth (purpurfarben) werdenden Rückstand hinterlässt.

Auch Cantharidin geht, wie oben gesagt, bei der Behandlung der sauren eventuell Alkaloidsalz enthaltenden Flüssigkeit mit Aether in diesen ein und bleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung neben Fett, färbenden Stoffen u. s. w. zurück [1]). Ob der Verdunstungsrückstand Cantharidin enthält, zeigt am besten ein physiologischer Versuch. Um diesen anzustellen, wird ein kleines Theilchen des Rückstandes in Provenceröl unter Erwärmen aufgenommen, mit der Lösung ein Bäuschchen Charpie getränkt und dieses auf dem Arme oder der Brust mittelst Streifen von Heftpflaster befestigt. Tritt Röthung der Haut oder Blasenbildung ein, so ist Cantharidin vorhanden. Man sorge dafür, dass die Charpie fest aufliegt. Um das Cantharidin aus dem Verdampfungsrückstande des Aethers zu isoliren, verfährt man auf folgende Weise. Man übergiesst denselben mit Wasser, neutralisirt eventuell vorhandene Säure durch kohlensaures Calcium und schüttelt die Flüssigkeit mit Chloroform wiederholt bis zur Erschöpfung. In dieses geht das Cantharidin neben Fett und anderen etwa vorhandenen in Chloroform löslichen Stoffen ein. Nunmehr schüttelt man die von der wässerigen Flüssigkeit getrennten und vereinigten Chloroformauszüge tüchtig mit kalihaltigem Wasser durch, wodurch das Cantharidin in die alkalische wässerige Flüssigkeit übergeführt wird, während Fettstoffe u. s. w. in dem Chloroform gelöst bleiben (Seite 62). Wird die alkalische Flüssigkeit von der Chloroformlösung getrennt, mit Schwefelsäure angesäuert und abermals mit Chloroform geschüttelt, so erhält man eine reine Lösung von Cantharidin in Chloroform, aus welcher, nachdem man sie, um etwa anhängende Säure zu entfernen, wiederholt mit kleinen Mengen Wasser geschüttelt hat, das Cantharidin beim Verdunsten auf einem Uhrschälchen in kleinen Krystallen oder in Form eines eisblumenähnlichen Anflugs zurückbleibt [2]). Auch aus einer ätherischen Lösung kann das Cantharidin leicht in Krystallen erhalten werden. Zur weiteren Constatirung des Can-

---

[1]) Aus einer mit Kali völlig neutralisirten oder übersättigten Lösung nimmt Aether kein Cantharidin auf, da eine solche Lösung das Cantharidin als salzartige Verbindung enthält und diese in Aether (auch Chloroform) unlöslich ist. Deshalb muss die mit Aether zu behandelnde Flüssigkeit noch durchaus sauer bleiben, wenn ihr der Aether das Cantharidin entziehen soll. Eine Lösung von Cantharidin in kohlensaures Natrium enthaltendem Wasser enthält, beiläufig gesagt, das Cantharidin nicht als Salz, denn es lässt sich aus dieser Lösung das Cantharidin mit Aether ausschütteln.

[2]) Da Cantharidin mit Wasserdämpfen flüchtig ist, so wird bei einem Gehalte der Objecte an Cantharidin eine kleine Menge desselben bei der Prüfung auf Phosphor und Blausäure aus der sauren Flüssigkeit in das Destillat (eventuell neben Phosphor und Blausäure) übergehen. Diese kann dem Destillate durch Schütteln mit Chloroform entzogen werden. Für den wohl kaum denkbaren Fall, dass alle drei Stoffe gleichzeitig in dem Destillate enthalten wären, kann eine Trennung derselben auf folgende Weise bewerkstelligt werden. Man schüttelt das Destillat zunächst mit Schwefelkohlenstoff, welcher nur den Phosphor, und dann mit Chloroform, welches das Cantharidin aufnimmt. Die rückständige Flüssigkeit enthält die Blausäure und phosphorige Säure. Ich will

tharidins dienen die Seite 62 angegebenen Versuche. Ich will hier zum Ueberfluss noch einmal daran erinnern, dass Cantharidin mit den allgemeinen Reagentien auf Alkaloide keine Reactionen giebt.

Das im Vorstehenden beschriebene Verfahren zur Auffindung der Alkaloide hat in meinem Laboratorio stets befriedigende Resultate ergeben. Da jeder Praktikant, welcher später in die Lage kommen kann, gerichtlich-chemische Untersuchungen auszuführen, in solchen Untersuchungen geübt wird, so ist es vielfach angewandt worden zur Untersuchung von Speisen, denen sehr kleine Mengen von Alkaloid oder alkaloidhaltigen Substanzen, bisweilen von mehreren Alkaloiden, beigemengt waren. Auch das Digitalin hat sich an dem fraglichen Orte mit aller Sicherheit nachweisen lassen. Colchicin, Cantharidin und selbst Aconitin sind ebenfalls unzweifelhaft erkannt worden [1]). Die meiste Mühe hat die Auffin-

---

hier auch darauf aufmerksam machen, dass sich aus einer wässerigen Atropinsalzlösung beim Kochen Spuren von Atropin verflüchtigen. Deshalb kann — was zu beachten — bei einem Gehalte der Massen an Atropin bei der Prüfung auf Phosphor u. s. w. auch etwas von diesem Alkaloide in das Destillat übergehen.

[1]) Bei der Verarbeitung einer Speise, welcher 30 g Vinum Colchici beigemengt waren, resultirte an der betreffenden Stelle ein braunes Extract, das sich mit gelber Farbe in Wasser löste und das mit Salpetersäure und Alkalilauge die Colchicinreaction vollkommen deutlich gab. Es wurde Material für wohl zehn Versuche erhalten (Herbst). — Aus einer Speise, welcher eine zerkleinerte Aconitknolle (3 g) beigemengt war, erhielt Lages sehr reines Aconitin, durch Phosphorsäure sicher zu erkennen. — Speisen mit 0·12 Krähenaugenpulver oder 1 mg Strychnin versetzt, gaben Material genug für verschiedene Strychninreactionen. Speisen, welche mit je 0·1 g *Extractum Strychni spirituosum* und *Extractum Opii* versetzt waren, lieferten hinreichendes Material für den Nachweis resp. des Strychnins und Brucins, Morphins und Narcotins. — In einem Infusum aus 0·2 g Herba Digitalis wurde von Beckurts das Digitalin mit aller Sicherheit nachgewiesen. Ist die Lösung in Schwefelsäure sehr braun, auch wenn man viel Schwefelsäure genommen hat, so vertheilt man die Lösung in zwei Schälchen und macht den Versuch mit Bromwasser in dem einen. Das andere dient zur Vergleichung der Farbe. Oder man giesst reine Schwefelsäure in ein Schälchen und rührt diese mit dem in Bromwasser getauchten Glasstäbchen um, dann giebt man vorsichtig nach und nach von der braunen Lösung zu. Die röthliche Färbung zeigt sich dann ganz deutlich. — Auch Cantharidin haben wir aus mit wenig Cantharidenpulver versetzten Speisen ganz sicher abscheiden können. — Eine interessante Beobachtung, welche von meinem Vater gemacht worden ist, will ich hier noch mittheilen. Einem Apotheker, der sein Staatsexamen machte, war Kartoffelbrei zur gerichtlichen Untersuchung gegeben. Dem Brei war kein Gift beigemischt worden. Bei der Prüfung auf Alkaloide lieferte der Aetheranszug aus der alkalischen Flüssigkeit eine Spur Rückstand, der mit Schwefelsäure übergossen, beim mehrstündigen Stehen, diese sehr schön violett färbte. Dies ist die Solanidinreaction; der Brei enthielt sicher eine Spur Solanin, das bei der Verarbeitung in Solanidin umgewandelt wurde. Der Versuch, mit Kartoffeln wiederholt, ergab ganz dasselbe Resultat. Ich erinnere daran, dass es Frühjahr war, wo die Kartoffeln

dung des Physostigmins, Pikrotoxins und Curarins gemacht; sie gelingt uns jetzt ebenfalls in befriedigender Weise. [1])

Ich will schliesslich übersichtlich zusammenstellen, wo sich bei dem im Vorstehenden beschriebenen Gange der Untersuchung, die verschiedenen Alkaloide, so wie Digitalin, Pikrotoxin und Cantharidin finden und wie sie erkannt werden.

---

schon keimten. Im Arbeitshause zu Greifswald erkrankten einst 30 Personen nach dem Genusse von Kartoffelbrei. Grohé hat das Alkaloid in den Kartoffeln nachgewiesen. Am schönsten erhält man beiläufig die Solanidinreaction, wenn man verdünnte Schwefelsäure sehr vorsichtig über dem Alkaloide abraucht. Die Flüssigkeit färbt sich dann schwach roth, später purpurfarben, schliesslich braunroth. Bei der Leichtigkeit, mit welcher Solanin durch Säuren in Solanidin umgewandelt wird, ist wohl kaum anzunehmen, dass man bei einer gerichtlichen Untersuchung auf Alkaloide nach dem empfohlenen Verfahren auf unverändertes Solanin stossen wird. Dieses geht aus saurer Lösung nicht, aus alkalischer Lösung kaum in Spuren in Aether, aber leicht in Amylalkohol über. Es wird eventuell also da auftreten, wo Morphin und Narcein auftreten. Da Solanin auch aus saurer Lösung in Amylalkohol übergeht, Morphin und Narcein nicht, so kann durch Amylalkohol in saurer Lösung eine Trennung des Solanins von den letzteren leicht bewerkstelligt werden. Solanin verhält sich gegen Schwefelsäure wie Solanidin. Solanidin geht aus alkalischer Lösung leicht in Aether über. Die Lösungen von Solanin, auch Solanidin, in Aether, Weingeist, Amylalkohol haben grosse Neigung zu gelatiniren. — Speisen aus Fleisch und Kartoffeln lassen sich beiläufig sehr leicht untersuchen; am mühsamsten zu verarbeiten sind Speisen aus grünen Gemüsen.

[1]) Schmidt (Jour. f. prakt. Chem. Bd. LXXXVII, S. 344) vermochte das Pikrotoxin in einer Flasche Bier zu finden, dem eine Abkochung von 10 bis 12 g Kokkelskörner zugesetzt war, oder das mit dieser Menge der giftigen Früchte gekocht war. Unmöglich kann ein Sachverständiger wirklich glauben, dass Bier vorkomme, gebraut aus einer Würze, der auf 50 Flaschen ½ Kg Kokkelskörner zugegeben worden. Dass es keine Kunst ist, solche Mengen von Pikrotoxin nachzuweisen, versteht sich von selbst. Herbst erhielt nach unserem Verfahren aus einem Biere, welchem auf die Flaschen eine Abkochung von 10 g 136 Stück Kokkelskörner beigemischt waren, soviel Pikrotoxin, dass die Krystalle ein vierzölliges Uhrglas überzogen. Aus einer halben Flasche Bier, die mit einem Auszuge von 1 g (4 Stück) Kokkelskörnern versetzt war, resultirten Krystalle, die ein gewöhnliches Uhrglas ganz überzogen. Ich habe oben, Seite 74 gesagt, dass sich bei gerichtlichen Untersuchungen das Atropin wohl selten durch den Geruch werde erkennen lassen, den es beim Behandeln mit Schwefelsäure und molybdänsaurem Ammon entwickelt. Es sind nun in meinem Laboratorio Speisen verarbeitet worden, denen *Radix Belladonnae* und *Semen Stramonii* zugesetzt war und beiden Fällen gab das abgeschiedene Alkaloid den fraglichen Duft. Es waren allerdings 15 g *Radix Belladonnae* und 15 g *Semen Stramonii* genommen, die Versuche auch nur angestellt worden, um zu sehen, ob das Alkaloid sich unverändert erhalte. Man muss molybdänsaures Ammon in reichlicher Menge anwenden, um das Auftreten von schwefliger Säure zu verhindern, wozu die Verunreinigungen des Alkaloids Veranlassung geben, und man muss stark erhitzen. Das im Schälchen festsitzende Alkaloid wurde in concentrirter Schwefelsäure gelöst und diese Lösung wurde dem erhitzten Gemische aus Schwefelsäure und aus molybdänsaurem Ammon zugesetzt.

I. Aus der sauren wässerigen Lösung in Aether übergehend: Colchicin, Digitalin, Pikrotoxin und Cantharidin (Spuren von Veratrin und Atropin).

Der Wasserauszug des Rückstandes vom Verdampfen des Aetherauszugs ist gelb, wird durch Gerbstoff, Jodlösung, Goldlösung u. s. w. gefällt: Colchicin. Charakteristische Reaction mit concentrirter Salpetersäure und Alkalilauge (violette, dann orangegelbe Färbung).

Der fragliche Wasserauszug, nicht gelb, schäumt, wird concentrirt nur durch Gerbstoff gefällt: Digitalin; Geruch beim Erhitzen des Auszugs, namentlich bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure. Charakteristische Reaction mit concentrirter Schwefelsäure und Bromwasser (violettröthliche Färbung). Verlangsamt die Herzthätigkeit.

Der fragliche Wasserauszug auch nicht durch Gerbstoff gefällt; bitterer Geschmack: Pikrotoxin. Krystallisirt zu erhalten; Reductionsprobe mit Fehling'scher Flüssigkeit.

Der Oelauszug vom Verdampfen des Aetherauszugs wirkt blasenziehend: Cantharidin. Krystallisirt zu erhalten. Giebt die allgemeinen Reactionen auf Alkaloide nicht.

II. Aus der alkalischen wässerigen Lösung in Aether übergehend: Nicotin, Coniin, Veratrin, Narcotin, Thebain, Codein, Papaverin, Brucin, Strychnin, Aconitin, Delphinin, Atropin, Hyoscyamin, Emetin, Physostigmin, auch Colchicin und Digitalin.

Flüssig: Nicotin und Coniin.

Prüfung mit den allgemeinen Reagentien auf Alkaloide.

Verschiedener Geruch; Nicotin weit löslicher in Wasser, als Coniin; giebt in ätherischer Lösung mit Jod lange Nadeln. Das salzsaure Salz amorph, die verdünnte Lösung desselben wird durch Platinchlorid, Goldchlorid, Gerbstoff gefällt. Die Coniinlösung trübt sich beim Erwärmen. Das salzsaure Salz krystallisirt; die wässerige verdünnte Lösung wird durch Goldchlorid, Platinchlorid, Gerbstoff nicht gefällt.

Starr: die Uebrigen.

Prüfung mit den allgemeinen Reagentien auf Alkaloide in möglichst neutraler Salzlösung.

Charakteristische Reactionen.

Veratrin, concentrirte Schwefelsäure löst gelb, beim Erwärmen tiefroth werdend.

Narcotin, concentrirte Schwefelsäure löst farblos, die Lösung wird bald gelb und durch eine Spur Salpetersäure blutroth. Aus seiner Salzlösung durch Ammoniak fällbar.

Thebain, concentrirte Schwefelsäure löst sofort tiefblutroth. Aus seiner Salzlösung durch Ammoniak fällbar.

Codein, concentrirte Schwefelsäure löst farblos, beim Erwärmen schwach blau. Mit Zucker und Schwefelsäure roth werdend. Aus seiner verdünnten Salzlösung durch Ammoniak nicht fällbar. In Wasser löslich.

Papaverin (reines), concentrirte Schwefelsäure löst farblos oder schwach gelb, beim Erwärmen violett. Fröhde's Reagens löst grün, beim Erwärmen kirschroth. Unreines (rhocadinhaltiges?) Papaverin wird von concentrirter Schwefelsäure sofort mit blauvioletter oder blauer Färbung gelöst.

Bruein, concentrirte Salpetersäure löst roth, dann orange und gelb. Die Lösung wird nach dem Erwärmen mit Zinnchlorür blauviolett.

Strychnin, concentrirte Schwefelsäure löst farblos, die Lösung wird durch chromsaures Kalium prachtvoll violett. Erzeugt Tetanus.

Colchicin, (gelb) wie oben.

Digitalin, wie oben.

Aconitin, die Lösung in Phosphorsäure wird beim Verdampfen, die Lösung in concentrirter Schwefelsäure in 2 bis 4 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur violett.

Delphinin, ähnlich wie Aconitin mit Phosphorsäure, giebt aber auch die Digitalinreaction mit Schwefelsäure und Bromwasser.

Atropin, pupillenerweiternde Wirkung; giebt mit concentrirter Schwefelsäure und molybdänsaurem Ammon Blumengeruch. Krystallinisch. Platinchlorid fällt nur in concentrirter Lösung.

Hyoscyamin, meistens terpentinartig. Pupillenerweiternde Wirkung. Platinchlorid fällt, wenn nicht im Ueberschuss angewandt.

Physostigmin, pupillenverengernde Wirkung. Die wässerige Lösung wird durch Chlorkalklösung roth gefärbt.

Emetin, wirkt brechenerregend. Concentrirte Schwefelsäure löst grün, bald gelb werdend, Fröhde's Reagens roth, bald gelbgrün und grün werdend.

III. Aus der alkalischen wässerigen Lösung in Amylalkohol übergehend: Morphin und Narcein.

Probe der alkalischen Flüssigkeit ansäuern und mit Schwefelsäure oder Chloroform und Jodsäure schütteln. Rothfärbung: Morphin.

Behandeln der alkalischen Flüssigkeit mit Amylalkohol in der Wärme. Der Verdampfrückstand wie die alkalische Flüssigkeit geprüft. Die Lösung desselben in Schwefelsäure wird nach dem Erwärmen durch eine Spur Salpetersäure intensiv roth, seine neutrale Salzsäure-Salzlösung mit sehr verdünnter neutraler Eisenchloridlösung versetzt, blau.

Narcein, der Verdampfrückstand wird mit Jodwasser blau, seine wässerige Lösung giebt mit Kaliumzinkjodid weisse, bald blau werdende Krystalle.

IV. In der alkalischen wässerigen Lösung zurückbleibend: Curarin und Narcein (Rest).

Abscheidung der Alkaloide durch Ausziehen des beim Eindampfen der Lösung nach der Behandlung mit Kohlensäure bleibenden Rückstandes mit Alkohol und Chloroform.

Curarin, mit Schwefelsäure und chromsaurem Kalium ähnlich wie Strychnin. Lähmt alle willkührlichen Bewegungen, nicht die Bewegungen des Herzens und des Darmes.

Narecin, wie oben.

Diese übersichtliche Darstellung des Ganges der Untersuchung veranlasst mich, nochmals darauf aufmerksam zu machen, dass man, seltene Ausnahmen abgerechnet, bei einer gerichtlich-chemischen Untersuchung nicht verschiedene unserer Gifte von einander zu trennen hat, sondern dass fast immer nur ein einziges Gift vorkommt. Die Behandlung der sauren Flüssigkeit mit Aether ist des Pikrotoxins und Cantharidins halber nöthig und man muss begreiflich wissen, dass hier auch Colchicin und Digitalin in den Aether eingehen. Der Rückstand vom Verdampfen des Aetherauszugs kann entweder Pikrotoxin, oder Colchicin, oder Digitalin, oder Cantharidin enthalten, aber nie werden sich alle vier dieser Gifte vorfinden, oder auch nur drei oder zwei.

Da Morphin nicht mit Sicherheit aus der alkalischen Flüssigkeit in Aether übergeführt werden kann, so ist es zweckmässig, so zu operiren, wie ich es angegeben, abgesehen davon, dass es neben Strychnin vorhanden sein kann (Seite 49, Anmerkung 1), und dass die Behandlung der alkalischen Flüssigkeit zur Extraction des Narceins erforderlich ist. Bei einer Vergiftung mit Krähenaugen werden Strychnin und Brucin an derselben Stelle auftreten, aber es ist möglich in einem Gemische beider jedes einzelne Alkaloid mit der grössten Sicherheit nachzuweisen. Ausserdem können dieselben in für den Zweck genügender Weise von einander getrennt werden (Seite 50 u. f.). Bei einer Vergiftung mit Opium wird man wohl in den meisten Fällen nur auf Morphin und Narcotin stossen, welche bei der Untersuchung an verschiedenen Stellen auftreten. Sollten neben Narcotin, Codein und Thebain durch Aether der alkalischen Flüssigkeit entzogen werden, so kann man dieselben auf folgende Weise trennen und nachweisen. Man löst den Alkaloidrückstand, welcher beim Verdunsten des ätherischen Auszugs bleibt, in schwefelsäurehaltigem Wasser und versetzt ihn nach dem Filtriren mit überschüssigem Ammoniak, wodurch Thebain und Narcotin gefällt werden. Der getrocknete Niederschlag muss, wenn Thebain vorhanden ist, beim Lösen in kalter concentrirter Schwefelsäure, blutroth werden, wenn er Narcotin enthält, in verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) gelöst, beim Erwärmen allmälig violette Lösung geben (Seite 42). Dem ammoniakalischen Filtrate entzieht Aether das Codein. Der Verdampfrückstand des Aethers giebt die für dieses Alkaloid charakteristischen Reactionen (Seite 43 u. f.). Kommt in den Objecten neben Morphin Narcein vor, so geht ein Theil desselben mit dem Morphin in

den Amylalkohol ein. Beide Alkaloide lassen sich leicht neben einander nachweisen (Seite 77 u. f.), können aber auch durch Ausschütteln ihrer alkalischen Salzlösung mit Chloroform, welcher namentlich das Narcein, vom Morphin nur Spuren aufnimmt, oder durch Behandeln mit Wasser (Seite 78) von einander getrennt werden.

Hat man nach unserem Gange der Untersuchung das Gift erst erkannt, so bearbeitet man die mit Aether behandelten Flüssigkeiten noch weiter, um Reste des Gifts zu erhalten, da der Aether viele Alkaloide äusserst schwierig den Flüssigkeiten vollständig entzieht. Auch Benzin, Chloroform, Amylalkohol können mit Vortheil für einige Alkaloide zur Verwendung kommen. So lässt sich z. B. das Strychnin seiner alkalischen Salzlösung viel leichter durch Benzin, wie durch Aether entziehen. Ebenso lässt sich das Digitalin aus seiner sauren Lösung leichter durch Chloroform, wie durch Aether aufnehmen.

Der Sachverständige ist begreiflich im Stande, das mitgetheilte Verfahren in speciellen Fällen abzuändern. Bei der Seite 31 erwähnten Vergiftung mit *Tinct. Colchici*, zog Wittstoek den Mageninhalt mit Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure aus, verdunstete den Auszug bei 30° C. bis zur Consistenz eines dünnen Syrups, behandelte den Rückstand mit Wasser, filtrirte die Lösung von dem reichlich abgesonderten Fette und verdampfte dann wiederum zur Syrupconsistenz. Der Rückstand wurde nun in Wasser gelöst, *Magnesia usta* zugesetzt, um das Alkaloid frei zu machen und dies dann durch Schütteln mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten der Aetherlösung blieb ein Rückstand, der bitter schmeckte und dessen Lösung in angesäuertem Wasser durch Gerbstoff weiss, durch Platinchlorid gelb und durch Jodtinctur kermesbraun gefällt wurde. Auf ähnliche Weise wurde das Alkaloid aus *Tinct. Colchici* dargestellt.

Wenn unmittelbar ein flüchtiges Alkaloid nachzuweisen ist, kann der von Stas empfohlene Weg etwas abgeändert werden. Man zieht mit Weingeist und Weinsäure oder Oxalsäure aus; verdampft den Auszug, filtrirt die rückständige, wässerige Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Stoffen und destillirt dieselbe, nachdem sie durch Natronlauge alkalisch gemacht. In dem Destillate befindet sich das Alkaloid. Es kann daraus durch Schütteln mit Aether ausgezogen und durch Verdunsten der Aetherlösung erhalten werden, oder man neutralisirt das Destillat mit Oxalsäure, verdampft, um zu concentriren, und schüttelt den Rückstand mit Natronlauge und Aether, um das Alkaloid frei zu machen und in Aether überzuführen. Auf diese Weise wurde das Nicotin von Lehmann bei der Vergiftung mit Tabackssauce (Seite 20) abgeschieden, und in meinem Laboratorium ist es so öfters aus einer Cigarre dargestellt worden. Dass man statt des Aethers sich mit vorzüglichem Erfolge auch des Petroleumäthers zur Aufnahme resp. Reinigung des Nicotins und Coniins bedienen kann, habe ich schon oben (Seite 71) gesagt.

Auf die Eigenschaft der Thierkohle, Alkaloide aus Lösungen aufzunehmen, haben Graham und Hofmann ein Verfahren gegründet, aus absichtlich mit Strychnin versetztem Biere das Strychnin abzuscheiden. Sie liessen das strychninhaltige Bier zwölf Stunden mit Thierkohle in Berührung, unter häufigem Umrühren, wuschen die Kohle einmal oder zweimal mit Wasser aus und kochten sie dann eine halbe Stunde mit Weingeist, unter Anwendung einer Vorrichtung, welche die Dämpfe immer wieder verdichtete. Von dem geistigen Auszuge wurde der Alkohol abdestillirt, die rückständige wässerige Flüssigkeit wurde durch Natronlauge alkalisch gemacht, und ihr durch Schütteln mit Aether das Strychnin entzogen. Der Verdampfrückstand der Aetherlösung gab die Strychninreaction. Abgesehen davon, dass das Absorptionsvermögen der Kohle für Alkaloide nicht hinreichend erforscht ist, kann ich mir auch keinen Fall denken, wo dies Verfahren den Vorzug vor dem oben angegebenen haben würde.

Wenn man das Vorhandensein von Opium darzuthun hat, so kann man zweckmässig auch so operiren, dass eine Lösung von Meconsäuresalz resultirt, in welchem sich die Meconsäure mit grosser Leichtigkeit durch Eisenchlorid erkennen lässt. Man behandelt die Substanzen mit Weingeist und einigen Tropfen Salzsäure, verdampft den Auszug, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtrirt von den ausgeschiedenen Stoffen und kocht das Filtrat mit einem Ueberschusse von Magnesia (*Magnesia usta*). Es resultirt eine Lösung von meconsaurem Magnesium. Man filtrirt, säuert das Filtrat schwach mit Salzsäure an und giebt eine Lösung von Eisenchlorid hinzu. Es entsteht eine dunkel braunrothe Färbung, wenn Meconsäure vorhanden. Da die Meconsäure nur im Opium vorkommt, so ist mit der Meconsäure das Opium nachgewiesen. Sehr kleine Mengen von Opium lassen sich auf diesem Wege finden.

Nach Dragendorff soll man zum Nachweis der Meconsäure (und auch des Meconins, eines indifferenten im Opium enthaltenen Stoffes) auf folgende Weise operiren. Man schüttelt die in gewöhnlicher Weise durch Extraction der Objecte mit schwefelsäurehaltigem Weingeist u. s. w. erhaltene saure, wässerige Flüssigkeit mit Benzin. Dieses nimmt das Meconin auf, welches mitunter durch Verdunsten seiner Lösung krystallinisch erhalten wird und sich in Schwefelsäure mit grüner, innerhalb 24 bis 48 Stunden in Roth übergehender Farbe auflöst. Die rückständige Flüssigkeit verliert an Amylalkohol geringe Mengen von Meconsäure, welche nach dem Verdunsten ihre Lösung in Wasser aufgenommen, an ihrem Verhalten gegen Eisensalze erkannt werden können. Macht man dann die saure wässerige Flüssigkeit alkalisch, so lassen sich ihr eventuell in oben angegebener Weise durch Aether Narcotin, Codein und Thebain, durch Amylalkohol, Morphin und Narcein entziehen.

Wenn unmittelbar Cantharidin nachzuweisen ist, so empfehle ich die folgende ebenfalls von Dragendorff angegebene und beziehungsweise von Husemann etwas modificirte Methode.

Man trocknet das Object unter Zusatz von *Magnesia usta* ein, extrahirt den gepulverten Rückstand mit Benzin oder Chloroform, übersättigt den darin unlöslichen Theil mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 8 bis 10), kocht auf, colirt, und schüttelt nach dem Abheben der etwa abgeschiedenen Fettschicht die wässerige Lösung mit Chloroform, in welches das Cantharidin übergeht, aus. Zur weiteren Reinigung des Cantharidins wird dasselbe seiner Chloroformlösung durch Schütteln mit verdünnter Kalilauge wieder entzogen, das Chloroform entfernt, die alkalische Flüssigkeit wieder mit Schwefelsäure sauer gemacht und von Neuem mit Chloroform geschüttelt. Man erhält so eine reine Lösung des Cantharidins.

Aus stark eiweisshaltigen Stoffen, z. B. aus Blut, Muskelfleisch, Leber, lässt sich nach Dragendorff das Cantharidin nach der angegebenen Methode nicht quantitativ gewinnen. Der Grund liegt wahrscheinlich darin, dass sich manche Proteinstoffe mit dem Cantharidin zu Verbindungen vereinigen, welche erst nach ihrer Zerstörung das Cantharidin an Lösungsmittel abgeben.

Will man aus solchen Substanzen das Cantharidin quantitativ gewinnen, so muss man auf folgende Weise verfahren.

Die Substanzen werden, nachdem sie eventuell zerkleinert sind, mit verdünnter Kalilauge (1 : 12 bis 15) in einer Porzellanschale bis zur Herstellung einer völlig homogenen Flüssigkeit (unter Ersetzung des verdampfenden Wassers) gekocht, dann mit Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction übersättigt und mit dem vierfachen Volumen absoluten Alkohols vermischt einige Zeit gekocht. Man filtrirt siedendheiss ab, lässt erkalten, filtrirt nochmals vom ausgeschiedenen Glaubersalz und verarbeitet das Filtrat, nachdem man den Alkohol abdestillirt hat, wie oben angegeben worden ist.

Untersuchung auf metallische Gifte.

Von den Metallen, deren Aufsuchung Gegenstand gerichtlich-chemischer Untersuchungen werden kann, ist vor allen das Arsen zu nennen [1]). Die weisse Farbe des weissen Arseniks (des Arsenigsäure-Anhydrids, der arsenigen Säure), die Geruchlosigkeit und die fast völlige Geschmacklosigkeit desselben, die Leichtigkeit, mit welcher derselbe, als ein noch nicht ganz verdrängtes Rattengift, in die Hände des Publicums gelangt und zwar im gepulverten Zustande, sind Ursache, dass nicht allein unabsichtliche Vergiftungen damit, durch Verwechslung mit anderen weissen Pulvern, noch immer vorkommen, sondern dass er auch oft genug zum Giftmorde und zu Selbstvergiftungen benutzt wird. Früher, als man den Phosphor noch nicht als Rattengift erkannt hatte, waren Vergiftungen mit weissem Arsenik, durch Verwechslung, sehr häufig. Dem Publicum nicht minder leicht zugänglich, als der weisse Arsenik, ist das metallische Arsen, das Cobaltum der Officinen, welches unter dem Namen Fliegenstein (Mückenstein) verkauft wird. Es kann wie die arsenige Säure zu Vergiftungen dienen, schon deshalb, weil es stets arsenige Säure enthält und hat in der That nicht selten dazu gedient (Seite 5, Anmerkung). Ungeachtet zahlreicher Verbote werden arsenhaltige Präparate (Scheel'sches Grün, Schweinfurter Grün u. a. m.) noch immer zum Färben der mannigfaltigsten Gegenstände verwendet und diese trotz aller Warnungen vom Publicum gekauft [2]). Auch das in der Neuzeit als

[1]) Siehe Anmerkung auf Seite 9.

[2]) Dass man die Anwendung von Schweinfurter Grün in Fällen erlaubt, wo die nachtheiligen Folgen desselben auf der Hand liegen, ist ganz unbegreiflich. Grüne Tapeten und grüne Rouleaux, deren Farbe Schweinfurter Grün, kommen in hiesiger Gegend nur noch selten vor, dafür brilliren noch immer in jedem Winter die mit der so giftigen Farbe angestrichenen Ballkleider und Kopfputze. Angestrichen sage ich, denn man kann bekanntlich mit der unlöslichen Farbe nicht färben; die Farbe wird, mit Eiweisslösung angerührt, aufgestrichen, dann dämpft man den Stoff, um das Eiweiss gerinnen zu machen und dadurch die Farbe zu befestigen. Beim Falten, Biegen, Reiben löst sich die Farbe ab, also beim Verarbeiten des Stoffs und beim Tragen. Man muss sich wundern, dass sich

Farbematerial so beliebt gewordene und Jedermann zugängliche Anilinroth (Fuchsin, Rosanilin) des Handels, enthält meistens ansehnliche Mengen von arseniger Säure und Arsensäure [1]).

Verbindungen anderer Metalle dienen weit seltener dem Verbrechen des Giftmordes; häufiger kommen Vergiftungen damit aus Unvorsichtigkeit oder Verwechslung vor und selbst mit solchen Präparaten, von denen man meinen sollte, dass der metallische Geschmack eine Verwechslung unmöglich mache. Flüssigkeiten, die man unschuldig glaubt, werden oft so hastig verschluckt, dass die Verwechslung zu spät klar wird. Zu Selbstvergiftungen finden oft Metallverbindungen Anwendung, welche man Anderen gar nicht beibringen könnte.

Man lese die Lehrbücher oder Handbücher der Toxicologie (Giftlehre) oder der gerichtlichen Medicin nach, z. B. Hasselt, Casper-Liman, um es gerechtfertigt zu finden, dass in dem Folgenden, neben Arsen, auf Antimon, Baryum, Blei, Chrom, Kupfer, Quecksilber, Silber, Zink und Zinn Rücksicht genommen ist, und auch aus meiner Praxis kann ich Gründe für manche dieser Metalle geltend machen. Man denke daran, dass Speisen und Erbrochenes Gegenstände einer gerichtlich-chemischen Untersuchung nicht allein dann werden, wenn absichtlich vollzogene oder durch Verwechslung oder Nachlässigkeit herbeigeführte Vergiftungen mit dem Tode endeten, sondern auch dann, wenn der Tod nicht eintrat. Man

---

Näherinnen dazu verstehen, solche Stoffe zu verarbeiten. Und was wird später daraus? Puppenkleider! Nach meinem Dafürhalten verdient jeder der Fabrikanten, der mit Arsenikgrün beklebte Stoffe fabricirt, ohne Weiteres das Zuchthaus. Die Farben der Tuschkasten und Spielsachen werden jetzt besser überwacht. Eine Vergiftung durch das Schweinfurter Grün eines Tuschkastens ist hier vorgekommen; ebenso eine Vergiftung durch das grüne Brett, auf welchem ein Schäfchen stand. Zwei Kinder, denen das Schäfchen als Weihnachtsgeschenk gegeben war, verloren das Leben durch das Geschenk.

[1]) Das Anilinroth wird bekanntlich fast ausschliesslich durch Einwirkung von Arsensäure auf Anilin dargestellt. Dadurch erklärt sich sein Gehalt an Arsen. Rieckher fand in 2 Fuchsin Sorten 1·3 resp. 2·0 Proc. arseniger Säure und 4·1 resp. 8·1 Proc. Arsensäure. Hie und da haben die Fleischer angefangen, die sogenannte Mettwurst und Schlackwurst mit Fuchsin zu färben. Solche Wurst ist ansehnlicher und verändert ihre Farbe auf der Schnittfläche nicht, was bekanntlich bei der nur durch den Blutfarbstoff gefärbten Wurst der Fall ist. Behandelt man mit Fuchsin gefärbte Wurst mit siedendem Weingeist, so erhält man eine durch den Anilinfarbstoff roth gefärbte Flüssigkeit, während die nicht mit Fuchsin gefärbte Wurst an siedenden Weingeist keinen Farbstoff abgiebt. Der Blutfarbstoff löst sich nämlich in siedendem Weingeist nicht auf, weil er durch denselben in unlösliche Verbindungen umgewandelt wird. Die Behörden haben die Verpflichtung, der Anwendung des Fuchsins zum Färben von Esswaaren entgegenzutreten oder das Publicum vor dem Genusse solcher Waaren zu warnen. Mit Fuchsin und Schweinfurter Grün gefärbte Briefbogen und Briefcouverts sind in den letzten Jahren nicht selten im Handel vorgekommen. Auf Veranlassung der hiesigen Polizeidirection wurden im vorigen Jahre vom Apotheker Dr. Grote eine Anzahl Proben rother und grüner Briefbogen und Couverts untersucht und die meisten als arsenhaltig erkannt.

vergesse ferner nicht, dass die Nachweisung der fraglichen Metalle bei polizeilich-chemischen Untersuchungen vorkommt. Endlich ist zu beachten, dass man bei einer Untersuchung kleine Mengen von manchen der genannten Metalle, z. B. Kupfer, Zinn, finden kann, auch wenn eine Vergiftung mit Präparaten dieser Metalle nicht stattgefunden hat (S. 4).

Mehrere Quecksilberpräparate, so Quecksilbersublimat, Quecksilberoxyd, weisser Präcipitat, erleiden technische Anwendung, sind also Gewerbetreibenden zugänglich; Vergiftungen und Selbstvergiftungen damit sind vorgekommen. In Holland vergiftete sogar ein Vater sein Kind, dessen Leben versichert war, mit Calomel. — Bleiweiss, Bleizucker, sind vielfach benutzte Bleipräparate [1]). Vor einigen Jahren hatte ein Bäckergeselle dem Mehle Bleiweiss beigemischt, um dem Meister einen Schabernack zu spielen. Das Brot war natürlich schwarz (von Schwefelblei), dicht, schwer, ganz ungeniessbar. Durch schlechte Bleiglasur können Speisen bleihaltig werden. Schnupftaback in Bleifolie verpackt, wird bleihaltig. Cayennepfeffer hat man mit Mennige vermischt, um der Farbe willen. — Vergiftung durch Kupfervitriol hat im Braunschweigischen stattgefunden; das Salz war anhaltend als Abortivmittel angewandt. Dem Brotteige soll Kupfervitriol zugesetzt werden, um besseres Brot daraus zu erzielen. Speisen können in kupfernen Gefässen kupferhaltig werden; man kocht selbst Essig absichtlich in Kupfer, um damit Gurken und Bohnen, für Mixed-Pickels, eine schön grüne Farbe zu geben. Neben Arsen wird bei einer gerichtlichen Untersuchung zugleich Kupfer gefunden werden, wenn das Arsenpräparat Schweinfurter Grün war. — Zinnpräparate werden in der Färberei angewandt und verzinnte Gefässe machen Speisen leicht zinnhaltig (S. 4). — Durch Gefässe von Zink oder verzinkte Gefässe kann Zink in Speisen kommen. Zinkweiss wird jetzt häufig anstatt des Bleiweisses benutzt; Zinkvitriol kann mit Bittersalz verwechselt werden. — Eine absichtliche Vergiftung durch das höchst ätzende, rothe chromsaure Kalium ist bekannt geworden; auch eine Vergiftung durch Butterbrot, das dem Staube des Salzes ausgesetzt war, hat stattgefunden; von einer Vergiftung durch chromsaures Blei ist erst kürzlich berichtet worden. — Brechweinstein ist mit Weinstein verwechselt worden und bei vermutheten Vergiftungen wird Brechweinstein wohl als Brechmittel gegeben.

In der folgenden Anleitung zur Ermittelung der metallischen Gifte soll der Fall vorausgesetzt werden, dass das Gift in Speisen, Erbrochenem, Mageninhalt u. s. w. aufzusuchen ist, dass es also mit organischen

---

[1]) In Braunschweig wurden vor nicht sehr langer Zeit auf Leinwand gedruckte sogenannte unzerreissbare Bilderbücher für Kinder verkauft, deren Leinwandblätter mit einem Ueberzuge von Bleiweiss versehen waren. Nachdem das hiesige Ober-Sanitätscollegium vor dem Ankaufe derselben gewarnt hatte, zog der Fabrikant dieselben zurück und substituirte sie durch andere unschädliche, mit Permanentweiss (schwefelsaures Baryum) angefertigte.

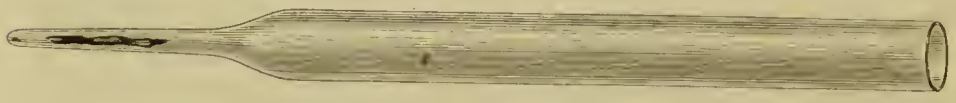
Stoffen gemengt ist. Das einfachere Verfahren in anderen Fällen ergiebt sich dem sachverständigen Chemiker von selber. Gleichgültig ist es, ob die Untersuchung unmittelbar auf das eine oder andere dieser Gifte, oder auf diese Gifte im Allgemeinen gerichtet sein soll, und ob der Untersuchung auf Metallgifte die Untersuchung auf giftige Alkaloide, Blausäure, Phosphor vorausging. In dem letzteren Falle kommen alle Rückstände von der früheren Untersuchung zur Verwendung.

Es ist früher, Seite 8, gesagt worden, dass der chemischen Untersuchung die genaue Durchsuchung der Substanzen vorangehe, dass man namentlich nach Körnchen weissen Arseniks oder Fliegensteins zu suchen habe. Wie, ist a. a. O. beschrieben. Hat wirklich eine Vergiftung mit diesen Giften stattgefunden, so finden sich solche Körnchen in der Regel, denn Lösungen von weissem Arsenik oder von löslichen Arsensäure-Salzen kommen selten vor.

Dass die Körnchen weisser Arsenik resp. Fliegenstein sind, muss nun constatirt werden und nichts ist leichter als das. Angenommen, es seien weisse Körnchen gefunden worden.

Man bringt ein Körnchen in den unteren, engeren Theil einer Glasröhre, welche die in Fig. 3 gezeichnete Gestalt besitzt, so dass es in die

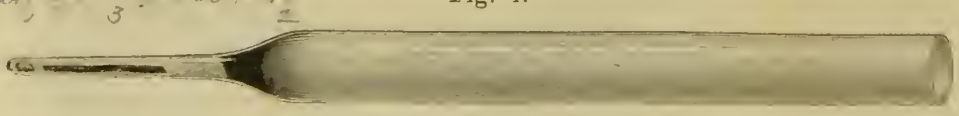
Fig. 3.



zugeschmolzene Spitze zu liegen kommt und schiebt dann ebenfalls in diesen engeren Theil, ziemlich dicht über das Körnchen, einen zarten Längssplitter gut ausgeglühter Kohle, den man mit einem scharfen Federmesser von einer Kante der Kohle abgeschnitten hat.

Hierauf erhitzt man, durch eine sehr kleine Flamme einer Spirituslampe oder eines Gasbrenners, den Kohlensplitter zum Glühen, wobei man die Glasröhre fast horizontal hält, und hebt dann, sobald der Splitter völlig glüht, die Oeffnung der Röhre immer höher, so dass die Röhre eine immer mehr schräge Richtung erhält und dadurch die Stelle, wo das Körnchen liegt, ebenfalls in die Flamme gelangt. War das Körnchen arsenige Säure, so verdampft es; aus dem Dampfe scheidet sich, beim Durchgange durch die glühende Kohle, das Arsen aus, und dies legt sich, wie aus Fig. 4 zu ersehen, als schwarzer oder braunschwarzer glänzender Anflug (Arsenspiegel) über der erhitzten Stelle an.

Fig. 4.



Erhitzt man diesen Anflug von metallischem Arsen, so verdampft er, wird oxydirt und giebt in dem weiten Theile der Röhre ein Sublimat von kleinen, glänzenden Krystallen der arsenigen Säure (Fig. 5), welche

mittelst der Loupe oder mittelst des Mikroskops als Octaëder zu erkennen sind.

Bricht man den engeren Theil der Glasröhre hinter dem Metallspiegel ab [1]) und erhitzt man die Stelle, wo sich der Spiegel befindet, in

Fig. 5.

einer sehr kleinen Spiritusflamme, wobei man die Röhre nur wenig geneigt, das Ende mit dem Spiegel etwas höher hält, so zeigt sich da, wo der Arsendampf in die Flamme tritt, eine bläulich weisse Färbung der Flamme und es ist der charakteristische knoblauchartige Arsengeruch sehr deutlich wahrzunehmen, wenn man die Röhre schnell unter die Nase bringt.

Der gelungene Reductionsversuch, der Geruch des verdampfenden Arsenspiegels, die Verwandlung desselben in ein weisses krystallisirtes Sublimat sind hinreichend, um zu beweisen, dass das dem Versuche unterworfene weisse Körnchen aus arseniger Säure bestand.

Hat man mehrere Körnchen der arsenigen Säure gesammelt, so macht man vor Allem noch einen Reductionsversuch, um die Glasröhre mit dem Arsenspiegel als *Corpus delicti* zu den Acten liefern zu können; die übrigen Körnchen benutzt man zu anderen Versuchen.

Man bringt ein Körnchen in eine unten zugeschmolzene Glasröhre, schüttelt ein wenig entwässertes, essigsaures Kalium oder Natrium darauf und erhitzt, um das durch den Geruch nicht zu verkennende Alkarsin (Kakodyl) zu bilden.

Man prüft eine heiss bereitete wässerige Lösung der, in einer kleinen Reibschale von Achat zerriebenen Körnchen, mit salpetersaurem Silber, indem man der Lösung einige Tropfen der Silberlösung zusetzt und dann äusserst vorsichtig, mit einem dünnen Glasstabe, verdünnte Ammoniakflüssigkeit nach und nach zugiebt, wodurch der charakteristische gelbe Niederschlag von arsenigsaurem Silber entsteht.

Man giebt zu der, mit salzsäurehaltigem Wasser bereiteten Lösung eines Körnchens, frisch bereitetes, starkes Schwefelwasserstoffwasser, um den gelben Niederschlag von Schwefelarsen hervorzubringen.

Ein anderes Körnchen löst man unter Zusatz einer reichlichen Menge von Salzsäure in Wasser auf und erwärmt einen Theil der Lösung mit einem Streifchen blanken Kupferblechs im Wasserbade; es bildet sich auf dem Kupfer ein eisengrauer, metallischer Ueberzug von Arsenkupfer,

[1]) Man ritzt dazu das Glas mit einer der zarten Feilen, welche die Gestalt einer Klinge haben, flach und sehr dünn sind, oder ritzt es mit einem Diamanten. Dreikantige Feilen sind viel zu roh und grob für den Zweck. Das Ritzen muss mit leichter Hand geschehen, das Glas darf dabei nicht zerbrochen, nicht zerdrückt werden. Die Feile wird benetzt.

welcher sich, wenn er dicker wird, von dem Kupfer in Form kleiner schwarzer Schüppchen oder Flitterchen abtrennt. Den Rest der stark salzsäurehaltigen Lösung erwärmt man gelinde mit einer sauren Lösung von Zinnchlorür; die Flüssigkeit färbt sich in Folge der Abscheidung vom metallischen (zinnhaltigen) Arsen bald braun; in der Ruhe senkt sich der Niederschlag in Gestalt eines schwarzen Pulvers zu Boden.

Man oxydirt ein Körnchen zu Arsensäure, durch Erhitzen mit Salpetersäure in einer Glasröhre, verjagt den Ueberschuss der Salpetersäure, setzt dann einige Tropfen Silberlösung und hierauf vorsichtig Ammoniakflüssigkeit hinzu, um den rothbraunen Niederschlag von arsensaurem Silber entstehen zu lassen.

Man oxydirt ein Körnchen auf gleiche Weise, in einer Glasröhre, zu Arsensäure, übersättigt die Lösung stark mit Ammoniakflüssigkeit und giebt eine salmiakhaltige Lösung von schwefelsaurem Magnesium hinzu (S. 15), um den krystallinischen Niederschlag von arsensaurem Ammon-Magnesium zu erzeugen.

Man verwendet ein Körnchen zur Bildung von Arsenwasserstoffgas auf die Weise, wie es unten gelehrt werden wird.

Sind dunkle Körnchen oder Flittern gefunden, so erweisen sie sich als Fliegenstein durch folgendes Verhalten. Sie geben, in der Glasröhre (Fig. 3) für sich erhitzt, einen Arsenspiegel. — Sie verbreiten auf glühender Kohle den knoblauchartigen Arsengeruch. — Sie geben, mit concentrirter Salpetersäure erhitzt, nach vollständig erfolgter Auflösung, eine Lösung von Arsensäure, bei unvollständiger Auflösung eine Lösung von arseniger Säure. Diese Lösungen prüft man, wie die entsprechenden Lösungen der Körnchen der arsenigen Säure, mit Silbersalz und Magnesiumsalz, wenn man zu Arsensäure oxydirt hat; mit Silbersalz und Schwefelwasserstoff, wenn man zu arseniger Säure oxydirt hat.

Ist nun auch durch das Auffinden von weissem Arsenik oder Fliegenstein in fester Form eine Arsenvergiftung schon erwiesen, die Substanzen werden doch noch weiter behandelt, schon um ein Urtheil über die Menge des vorhandenen Giftes zu erhalten, und dass eine weitere Untersuchung stattfinden muss, wenn die fraglichen Gifte in fester Form nicht gefunden wurden, versteht sich von selbst. Man vergesse auch nicht, dass Speisen, Erbrochenes, Mageninhalt, Darminhalt, Harn, Organe (Leber, Nieren, Milz) getrennt zu untersuchen sind (Seite 2) und dass nicht in allen weisser Arsenik oder Fliegenstein in fester Form sich finden können.

Die erste Operation ist die Zerstörung der organischen Stoffe und Lösung der Gesammtmenge der vorhandenen Metalle.

Man giebt die zu untersuchenden Substanzen, nachdem dieselben, wenn dies nöthig, auf passende Weise zerkleinert worden sind und dies nicht früher geschehen ist, in eine Porzellanschale (von echtem Porzellan),

fügt reichlich mässig starke Salzsäure [1]) hinzu und, erforderlichen Falls, so viel Wasser, dass das Ganze die Consistenz eines dünnen Breies bekommt. Sind die zu untersuchenden Massen verdünnt, so macht man sie, ehe man die Salzsäure zugiebt, so z. B. bei Harn, Galle, Blut, mit reinem

---

[1]) Die meiste, wenn auch im Handel als rein gehende Salzsäure enthält noch nachweisbare Mengen von Arsen. Es wurde in den früheren Auflagen dieses Werkchens empfohlen, die zu verwendende Salzsäure durch wiederholtes Einleiten von Schwefelwasserstoffgas von Arsen zu befreien. Man solle die Säure auf das specifische Gewicht 1·12 bis 1·10 verdünnen, anhaltend gewaschenes Schwefelwasserstoffgas einleiten, sie an einem temperirten Orte 24 Stunden stehen lassen, filtriren oder decantiren, das Einleiten wiederholen u. s. w. Nach drei- bis viermaliger Behandlung mit Schwefelwasserstoff solle sie frei von jeder nachweisbaren Spur von Arsen werden. Neuerdings in meinem Laboratorium von Dr. Pauly angestellte Versuche haben ergeben, dass eine Salzsäure von dem specifischen Gewichte 1·12 bis 1·10 selbst durch die anhaltendste Behandlung mit Schwefelwasserstoff **nicht absolut** von Arsen zu befreien ist. 500 cbcm einer solchen Säure, die 6 Monate lang in einem geschlossenen Gefässe, mit Schwefelwasserstoff gesättigt, an einem temperirten Orte gestanden hatte, enthielten noch deutlich durch den Marsh'schen Apparat nachweisbare Mengen von Arsen. Auch Dragendorff hat es, einer brieflichen Mittheilung an mich zu Folge, nicht gelingen wollen, eine Salzsäure von dem angegebenen specifischen Gewichte durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff völlig von Arsen zu befreien. Besser gelang die Entfernung des Arsens bei einer Salzsäure von einem geringeren specifischen Gewichte. Als eine Säure von dem specifischen Gewichte 1·09 8 Wochen an einem temperirten Orte mit Schwefelwasserstoff gesättigt, gestanden hatte, konnte in 500 cbcm derselben kein Arsen mehr nachgewiesen werden, aber 1000 cbcm liessen noch eine, wenn auch nur ganz minimale Menge von Arsen erkennen. Da eine Säure von einem geringeren specifischen Gewichte, als 1·12 zum Zwecke der Zerstörung der organischen Substanzen nicht concentrirt genug ist, so muss man dieselbe nach der Entfernung des Arsens mittelst Schwefelwasserstoff durch fractionirte Destillation auf die erforderliche Concentration bringen. Ich halte es für das Zweckmässigste, die für gerichtlich-chemische Untersuchungen zu verwendende Salzsäure aus reinem Kochsalz (Steinsalz) und reiner arsenfreier Schwefelsäure darzustellen. Man erhält eine allen Anforderungen genügende Säure von der deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, vormals H. Rössler in Frankfurt a. M., für den billigen Preis von 30 M. für 50 Kg. In 1000 cbcm einer aus dieser Quelle bezogenen Säure (specifisches Gewicht 1·19) lässt sich nicht die leiseste Spur von Arsen nachweisen. Die von Bettendorff empfohlene Reinigung mit Zinnchlorür schafft zwar das Arsen ziemlich vollständig fort, bringt aber etwas Zinnchlorid in die destillirte Säure hinein. Auch die von Hager empfohlene Reinigung durch Digestion mit Kupferstreifen, die auf der bekannten Reinsch'schen Reaction (S. 95) beruht, ist nichts werth, da bei der Destillation eine kupferhaltige Säure gewonnen wird. — Zur Prüfung der zu verwendenden Salzsäure auf Arsen dampft man dieselbe nach Zusatz von einigen Körnchen chlorsauren Kaliums und nach Hinzufügung von etwas Wasser, welches man von Zeit zu Zeit ersetzt, im Wasserbade ein, fügt zu dem Rückstande reine, verdünnte Schwefelsäure, erwärmt wiederum bis zur Verflüchtigung der Salzsäure im Wasserbade, und bringt die Lösung in den Marsh'schen Apparat (siehe unten). Den Wasserzusatz zu der zu verdampfenden Säure schreibe ich vor, um dem Vorwurfe zu begegnen, dass sich beim Eindampfen der Säure Arsen als Chlorarsen verflüchtigen könne. Bei der

kohlensauren Natrium [1]) neutral oder schwach alkalisch (Seite 65, Anmerkung 3) und verjagt das Wasser, so weit es erforderlich, durch Verdampfen. Die Schale wird nunmehr auf ein Wasserbad oder Dampfbad gestellt und dem sauren Inhalte sogleich etwas chlorsaures Kalium zugegeben [2]). Wenn die Schale die Temperatur des Bades angenommen hat, setzt man in Zwischenräumen von etwa 5 Minuten von dem Salze noch so lange zu, bis der Inhalt hellgelb geworden ist. Erhitzen, wenigstens längeres Erhitzen, der salzsäurehaltigen Masse vor dem Zugeben von chlorsaurem Kalium, ist unstatthaft, da beim Vorhandensein von arseniger Säure Chlorarsen weggeht. Dies ist nicht der Fall, wenn die arsenige Säure in Arsensäure verwandelt ist, wie es durch Zusatz von chlorsaurem Kalium geschieht. Es gilt daher durchweg als Regel, niemals eine Flüssigkeit, worin neben arseniger Säure Salzsäure vorhanden ist, zu erhitzen oder gar zu verdampfen.

Wenn der Inhalt der Schale die angegebene Beschaffenheit angenommen hat, nämlich hellgelb geworden ist, setzt man nochmals eine etwas grössere Menge chlorsaures Kalium hinzu, und nun erhitzt man, bis der Geruch nach Chlor verschwunden ist. Dann lässt man erkalten, bringt den Inhalt der Schale, verdünnt, wenn es nöthig scheint,

---

Destillation einer Arsensäure enhaltenden Salzsäure von hohem specifischen Gewicht geht bekanntlich viel Arsen als Chlorarsen fort (vergl. Mayrhofer, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 158, S. 326). Es ist erforderlich, mindestens eine der bei der Zerstörung der vorliegenden organischen Substanzen zu verwendenden gleiche Menge von Säure der Prüfung zu unterwerfen. Dieselbe Regel gilt ganz allgemein für alle übrigen Reagentien, welche bei der Untersuchung benutzt werden. Oft kann man in 100 g der Säure kein Arsen nachweisen, während dieses in $\frac{1}{2}$ Kg oder 1 Kg mit Leichtigkeit gelingt. Die Reinheit der Reagentien ist begreiflich nur ein relativer Begriff. Diejenigen, welche sich mit der Ausführung gerichtlich-chemischer Untersuchungen beschäftigen, sollten verpflichtet werden, die erforderlichen Reagentien und in der erforderlichen Menge vorräthig zu halten.

[1]) Es kommt, worauf Fresenius zuerst aufmerksam gemacht hat, im Handel viel kohlensaures Natrium vor, welches durch Arsen verunreinigt ist. Ich habe selbst in reinem kohlensauren Natrium, welches aus Kryolith in der Harburger Fabrik dargestellt war, Arsen gefunden. 10 g des Salzes gaben nach dem Auflösen in verdünnter reiner Schwefelsäure in dem Marsh'schen Apparate einen deutlichen Arsenspiegel. Das bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen zur Verwendung kommende kohlensaure Natrium muss deshalb ebenfalls vorher auf die Abwesenheit von Arsen geprüft werden. Ich verwende für derartige Untersuchungen ein Salz, welches ich aus reinem Bicarbonat durch gelindes Glühen darstelle.

[2]) Hat man die Substanzen vorher zur Extraction der Alkaloide mit Weingeist behandelt (S. 65), so muss man diesen vor dem Zusatz des chlorsauren Kaliums durch Erwärmen vollständig verjagen. Ist in den zu zerstörenden Massen Alkohol enthalten, so wirkt das chlorsaure Kalium sehr heftig, oft unter Feuererscheinung, ein.

Bestimmung organischer Substanzen durch Titration. F. Bordas, Chem. Centr. 1874, S. 184

auf ein genässtes weisses Filter [1]), bei grossen Quantitäten auch wohl auf ein leinenes Seihetuch, und wäscht den Rückstand mit heissem Wasser aus. Er wird nicht weggegeben, sondern für eventuell weitere Untersuchung zurückgestellt. Wir wollen ihn mit R bezeichnen. Beträgt die durch Auswaschen erhaltene, in einem besondern Gefässe aufgefangene Flüssigkeit viel, so verdampft man dieselbe in einer Porzellanschale, im Wasserbade, und mischt sie, nachdem sie concentrirter geworden, dem ersten Filtrate zu.

Das Wesen der ganzen Operation leuchtet dem Sachverständigen ein. Das Chlor, oder die Chlorverbindungen, welche beim Zusammentreffen von chlorsaurem Kalium und Salzsäure frei werden, wirken zersetzend auf die organischen Stoffe und verwandeln die oben aufgeführten Metalle, wie sie auch vorkommen mögen, selbst als Schwefelmetalle [2]) in Verbindungen, welche von der sauren Flüssigkeit gelöst werden. Nur etwas Chlorblei und schwefelsaures Blei, auch Chlorsilber und schwefelsaures Baryum können ungelöst bleiben. Die Operation bietet keine Schwierigkeit dar, verlangt nur richtiges Gefühl für die Menge der anzuwendenden Agentien, den Grad der Verdünnung u. s. w. Man sei nicht sparsam mit der Salzsäure, denn nur in einer sehr stark sauren Masse vermag das chlorsaure Kalium zu wirken. Oft fehlt es an Säure, wenn man meint, dass es an chlorsaurem Kalium fehle. Die Portionen chlorsaures Kalium, welche man nach und nach einträgt, können, nach der Menge der Masse, etwa 1 bis 4 g betragen. Sollte während der Operation der Inhalt der Schale, durch Verdunstung, zu dick werden, so setzt man etwas Wasser oder verdünnte Salzsäure zu. Ein grosser Ueberschuss an Salzsäure ist aber am Ende der Operation zu verdampfen.

Das Verfahren, die organischen Stoffe, bei der Untersuchung von Speisen, Contentis u. s. w. auf Metalle, mittelst chlorsauren Kaliums und Salzsäure zu zerstören, hat mit Recht alle früher zu diesem Zwecke vorgeschlagenen und angewandten Verfahren verdrängt. Diese älteren Verfahren haben daher nur noch historisches Interesse und manche derselben dürfen nur nach dem damaligen Stande der Wissenschaft beurtheilt werden, erscheinen jetzt ganz unzulässig [3]).

---

[1]) Auch das Filtrirpapier muss auf seine Reinheit geprüft sein. Man nehme feines, weisses, graues ist arsenhaltig vorgekommen. Man beschwert neuerdings nicht selten das Papier mit Permanentweiss; man muss deshalb bei der Prüfung auch auf diese Verunreinigung Rücksicht nehmen.

[2]) Diese können durch Fäulniss der organischen Stoffe entstehen.

[3]) Sie sind von J. Otto während seiner Praxis alle durchgemacht. Man rührte die Substanzen mit Wasser an und leitete tagelang Chlorgas durch die Flüssigkeit. — Um die Substanzen der Einwirkung des Chlorgases zugänglicher zu machen, kochte man dieselben auch wohl mit Kalilauge bis zur möglichst vollständigen Auflösung, säuerte die Lösung mit Salzsäure an, wobei eine flockige Ausscheidung erfolgte, und behandelte nun die Flüssigkeit mit Chlorgas. — Gar nichts werth war das Verfahren, die vorstehend erwähnte

Das Verfahren ist selbstverständlich auch anwendbar, wenn Leichen zu untersuchen sind, welche schon seit Monaten oder Jahren begraben waren. Man ist dann meistens genöthigt, die ganze Masse der durch Fäulniss in einander verflossenen, oder auch eingetrockneten Weichtheile der Untersuchung zu unterwerfen. Man trennt die Weichtheile und namentlich die, welche die Unterleibsorgane gewesen sein können, von den Knochen und behandelt sie mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium. Bisweilen muss man auch die Knochen in den Kreis der Untersuchung ziehen (siehe unten). Dass sich in den Knochen stets eine geringe Menge Arsen finde, wie es zu einer Zeit, besonders von Orfila und Coucrbe, wenn ich nicht irre, behauptet wurde, hat sich nicht bestätigt [1]).

alkalische Lösung mit Salzsäure anzusäuern und die saure Flüssigkeit von dem was sich ausgeschieden zu trennen. Beim Kochen der Proteinstoffe (Eiweisskörper) mit Kalilauge entsteht bekanntlich Schwefelkalium, das beim Ansäuern der Lösung mit Salzsäure Schwefelwasserstoff giebt. Durch dies wurde Arsen und wurden andere Metalle als Schwefelmetalle gefällt, der Untersuchung entzogen. J. Otto hat zuerst hierauf aufmerksam gemacht, nachdem ihm Arsen bei einer Untersuchung nach diesem Verfahren entgangen war. — Dass die anhaltende Digestion der Substanzen mit Salzsäure, um die Metalle, und namentlich die arsenige Säure in Lösung zu bringen, unzulässig ist, liegt jetzt auf der Hand. Es kann dabei viel Arsen als Chlorarsen fortgehen, abgesehen davon, dass die Salzsäure nicht auf Schwefelmetalle, so nicht auf Schwefelarsen, wirkt und dass eine sehr unvollständige Zersetzung der organischen Stoffe stattfindet. Verbessert wurde das Verfahren dadurch, dass man die Digestion mit der Salzsäure in einer Retorte ausführte, den Rückstand, zur möglichsten Ausfällung organischer Stoffe, mit Weingeist behandelte und den geistigen Auszug mit dem Destillate mischte. Mohr hat neuerdings wieder (vergl. seine chemische Toxicologie, S. 47 u. fgde.) der Anwendung der Salzsäure resp. des freien Chlors, Methoden, über welche, wie gesagt, die Kritik längst den Stab gebrochen hat, das Wort geredet. — Danger und Flandin empfahlen die Zerstörung der organischen Stoffe durch concentrirte Schwefelsäure. Die Substanzen (das Verfahren wurde vorzüglich für Organe empfohlen) wurden in einer Porzellanschale mit $^1/_6$ bis $^1/_4$ ihres Gewichtes der Säure erhitzt. Anfangs entsteht ein schwarzer Brei, aber bei fortgesetztem Erhitzen wird dieser in eine Masse vom Ansehen trockner Kohle verwandelt. Man erkennt sofort, dass bei diesem Erhitzen alles Arsen als Chlorarsen weggehen kann, weil es in den Substanzen nie an Kochsalz, überhaupt Chloriden fehlt. Ich will deshalb von der weiteren Behandlung der kohligen Masse, aus welcher allerdings ein wasserklarer Auszug zu erhalten war, nicht reden. Verryken hat kürzlich sogar den Vorschlag gemacht, die zu prüfende organische Substanz in einem Rohre aus schwer schmelzbarem Glase mittelst eines langsamen Stromes von Sauerstoff zu verbrennen!

[1]) Man hat bekanntlich in fast allen ocherigen Absätzen der Eisenwässer Arsen aufgefunden. Von der Ansicht ausgehend, dass das Vorkommen des Arsens in keinem Zusammenhange stehe mit dem Vorhandensein des Eisens, dass das sich ausscheidende Eisenoxyd nur als Fällungsmittel für die arsenige Säure diene und dieselbe unseren Reagentien zugänglich mache, dachte J. Otto, es müsse sich Arsen in allen Ablagerungen aus Wasser finden. Er liess deshalb Kesselstein aus einem Dampfkessel auf Arsen untersuchen und gleich bei der ersten Untersuchung wurden aus 750 g desselben schöne und deutliche Arsenflecken auf Porzellan erhalten. v. Poellnitz fand ausserdem Kupfer,

In dem fraglichen Falle, nämlich bei der Untersuchung von Leichen auf Arsen, ist aber auch noch ein anderes, von Wöhler und v. Siebold angegebenes Verfahren, die organischen Stoffe zu zerstören, anwendbar und von denselben besonders für nicht zu alte Leichen empfohlen. Die Weichtheile werden in einer grossen Schale von echtem Porzellan, die auf einem Sandbade steht, mit mässig starker, reiner Salpetersäure übergossen und unter Umrühren, mit Hülfe von Wärme, nach und nach so zerstört und aufgelöst, dass eine gleichförmige breiartige Masse entsteht. Diese wird nun mit einer concentrirten Lösung von reinem Kaliumhydroxyd oder kohlensaurem Kalium gesättigt und dann wird derselben noch ungefähr eben so viel, als das Gewicht der Weichtheile betrug, fein zerriebener reiner Salpeter beigemischt. Die ganze Masse wird dann, unter beständigem Umrühren, möglichst zur Trockne verdampft, und der trockne Rückstand nun nach und nach, in kleinen Antheilen, in einen neuen und durch Auskochen mit Säure sorgfältig gereinigten, bis zum schwachen Glühen erhitzten, hessischen Tiegel eingetragen. Hierdurch wird alle organische Substanz verbrannt und das Arsen, wenn es vorhanden war, in arsensaures Kalium, welches feuerbeständig ist und in der verbrannten Masse bleibt, verwandelt. Es ist wichtig und nicht ganz leicht, die richtige Menge von Salpeter zu treffen. Nimmt man zu wenig, so bleibt organische Substanz unverbrannt, und es kann sich dann aus der kohlehaltigen Masse Arsen verflüchtigen; nimmt man zu viel, so wird nachher die weitere Behandlung der Masse viel schwieriger. Am besten ist es, mit dem Gemische vorläufig kleine Proben zu machen, indem man es in einen kleinen glühenden Tiegel wirft, und beobachtet, ob die Masse nach der Verpuffung vollkommen weiss ist. So lange sie schwarz, kohlehaltig bleibt, muss mehr Salpeter zugemischt werden.

Die Masse, welche nach der Verpuffung im Wesentlichen kohlensaures, salpetersaures und salpetrigsaures Kalium enthält und arsensaures Kalium enthalten kann, wird mit der kleinsten zur Lösung des Löslichen erforderlichen Menge siedenden Wassers behandelt und die Lösung, ohne dass man sie von dem darin suspendirten kohlensauren Calcium und der Kieselerde, überhaupt dem Ungelösten, abfiltrirt, in einer Porzellanschale mit soviel concentrirter reiner Schwefelsäure versetzt, dass dadurch beim Erhitzen des entstehenden Salzbreies alle salpetrige Säure und Salpetersäure vollständig ausgetrieben werden. Auf diesen Umstand hat man sehr zu achten.

Blei, Zinn, die natürlich, zum Theil wenigstens, durch die Röhrenleitung hineingekommen sein werden, auch Antimon war vorhanden. Verhältnissmässig noch weit mehr Arsen gab der Kesselstein aus dem Theekessel einer Küche; 300 g davon lieferten einen starken Arsenspiegel in der Glasröhre und grosse deutliche Flecken auf Porzellan. Man wird sicher in fast allen Brunnenwässern und Quellwässern Arsen finden, wenn man nur hinreichend grosse Mengen davon verarbeitet.

Nach dem Erkalten wird die Masse mit wenigem kalten Wasser angerührt und die Flüssigkeit von der grossen Menge des schwefelsauren Kaliums abfiltrirt. Letzteres wird mit kaltem Wasser abgewaschen. Das Filtrat gemischt mit dem Waschwasser wird nun weiter verarbeitet; es ist natürlich völlig frei von organischen Stoffen.

In dem Falle, wo bei längerem Verweilen der Leichen in der Erde, die Weichtheile vollständig oder bis auf geringe Ueberreste verschwunden sind, muss man die Knochen in den Bereich der Untersuchung hineinziehen. Man operirt nach Sonnenschein [1]) auf folgende Weise. Nachdem man die Knochen von etwa anhängenden mumificirten Massen sorgfältig befreit, dann zerkleinert hat, werden sie in etwa 7 cm lange, 10 mm im Lichten weite an einer Seite zugeschmolzene Röhren aus bleifreiem schwer schmelzbarem Glase (böhmische Verbrennungsröhren) hineingebracht, mit concentrirter Salzsäure übergossen, so dass die Röhren ungefähr zu $^2/_3$ angefüllt sind und das Gemisch unter Zusatz von einigen Körnchen chlorsauren Kaliums — um Verflüchtigung von Arsenchlorür zu verhüten — anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei etwa 50° C. im Wasserbade so lange erwärmt, bis alle Kohlensäure aus den Knochen ausgetrieben ist und die Flüssigkeit nicht mehr nach Chlor riecht. Hierauf werden die Röhren sorgfältig vor der Gebläselampe zugeschmolzen und sodann in siedendem Wasser so lange erhitzt,

---

[1]) Vergl. dessen interessanten Aufsatz: Ueber die Verbreitung des Arsens in der Natur im Archiv der Pharmacie, Bd. CLIII, S. 245. Nach Sonnenschein findet keine gleichmässige Vertheilung des Arsens in dem Skelette statt, es enthalten vielmehr die Beckenknochen, sowie die benachbarten Rückenwirbel etwas mehr als die übrigen Knochen, wahrscheinlich, weil sich bei der gewöhnlichen Lage der Leichen der Inhalt der inneren Weichtheile bei dem fortschreitenden Fäulnissprocesse auf die darunter liegenden Knochen ergiesst und von diesen aufgesogen wird. Wird in einer Leiche, welche bereits begraben war, Arsen gefunden, so verlangt gewöhnlich das Gericht auch eine Prüfung der Erde, in welche der Sarg gebettet war, auf Arsen. Man hat die Möglichkeit, dass Arsen durch Imbibition aus arsenhaltiger Kirchhofserde in Leichen gelangen könne, meines Erachtens, weit überschätzt. Berücksichtigt man, dass das Arsen wohl in den meisten Fällen in dem Erdboden in unlöslicher Form enthalten ist, so erscheint es in hohem Grade unwahrscheinlich, dass einer Leiche durch den Sarg hindurch Arsen mitgetheilt werden kann. Eine solche Mittheilung würde erst dann möglich gewesen sein, wenn die Leiche direct mit dem Erdboden in Berührung kam, also der Sarg zerfallen war. Auch haben Versuche von Sonnenschein bewiesen, dass Fleisch, welches längere Zeit in arsenhaltiger Erde vergraben war, nach sorgfältiger Entfernung derselben, kein Arsen enthielt. Ich stimme Casper bei, wenn derselbe es eher für möglich hält, dass umgekehrt aus der Leiche beim Verweilen im Erdboden Arsen fortgewaschen werden kann. Ich will bemerken, dass die Erde unseres St. Andreas Kirchhofes (ein schwach lehmhaltiger Sand) den Untersuchungen von Grote zu Folge, nicht unbeträchtliche Mengen von Arsen enthält. Dass aber die Gefahr einer Aufnahme desselben von den in dieser Erde ruhenden Leichen nicht vorhanden ist, geht daraus hervor, dass in einer Leiche, welche 12 Jahre lang dort gelegen hatte, nicht die leiseste Spur Arsen von Grote nachgewiesen werden konnte. Und doch war der Sarg vollkommen zerfallen!

bis die Knochen zu einem gallertartigen Brei zergangen sind [1]). Dann öffnet man die Röhren und behandelt den Inhalt, wie beschrieben, weiter mit chlorsaurem Kalium.

Gehen wir wieder zu der Flüssigkeit zurück, welche durch Behandeln der zu untersuchenden Substanzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium resultirte. Wurde die Behandlung mit gehöriger Sorgfalt, wie angegeben, ausgeführt, so ist diese Flüssigkeit gelblich, vollkommen klar. In derselben lassen sich nun schon einige Metalle mit Sicherheit durch Reagentien vorläufig erkennen, wenn sie in nicht zu kleiner Menge darin vorkommen.

Eine Probe der Flüssigkeit mit Ammoniakflüssigkeit im Uebersehusse versetzt, wird blau, wenn Kupfer zugegen ist. Die Färbung zeigt sich am Deutlichsten, wenn man hinter das Probeglas ein Stück weisses Papier hält. Das Blau zieht sich um so mehr ins Grün, je mehr gelb die Flüssigkeit ist. — Blankes Eisen (eine polirte, abgeriebene, reine Federmesserklinge oder starke Stricknadel) wird verkupfert. — Blutlaugensalz ist hier zur Erkennung von Kupfer fast nie anwendbar, weil fast stets Eisensalz vorhanden ist, das die Reaction ganz undeutlich macht.

Die Gegenwart von Blei in der Flüssigkeit kann durch Schwefelsäure erkannt werden. Man giebt zu einer Probe nach und nach, tropfenweise, reine, etwas verdünnte Schwefelsäure; eine entstehende weisse Trübung spricht für das Vorhandensein von Blei. Bringt ein Tropfen verdünnter Schwefelsäure in der verdünnten Probe sogleich eine weisse Fällung hervor, so ist ein Baryumsalz vorhanden (kohlensaures Baryum ist sehr giftig). Schwefelsaures Blei wird beim Uebergiessen mit Schwefelwasserstoffwasser geschwärzt und löst sich in sogenanntem basisch-weinsaurem Ammon [2]) auf. Schwefelsaures Baryum ist unlöslich in basisch-weinsaurem Ammon und wird durch Schwefelwasserstoff nicht geschwärzt.

Auch Quecksilber wird sich in der Flüssigkeit durch Zinnchlorür, das weisse Trübung hervorbringt, und durch Kupfer, das amalgamirt wird, erkennen lassen (siehe unten).

Mag man nun durch diese vorläufige Prüfung die Gegenwart des einen oder anderen Metalles erkannt haben oder nicht, es wird nun zur Behandlung der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff geschritten. Von den Metallen, nach denen wir suchen, werden Arsen, Antimon, Zinn, Kupfer, Blei, Quecksilber aus saurer Flüssigkeit gefällt, als Schwefelmetalle; nicht gefällt werden: Zink, Chrom und Baryum.

---

[1]) Hierzu waren bei einem von Grote ausgeführten Versuche 36 Stunden erforderlich. Jede Röhre war mit 12·5 g Knochen beschickt worden. Die Knochen stammten von einer Leiche, welche 12 Jahre in der Erde gelegen hatte. Die Leichtigkeit, mit welcher die Knochen von der Säure aufgelöst werden, hängt begreiflich von der Beschaffenheit der Knochen ab. Mir sind Knochen vorgekommen, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Drucke in Salzsäure nach kurzer Zeit auflösten.

[2]) Durch Uebersättigen einer wässerigen Lösung von Weinsäure mit Ammoniakflüssigkeit zu erhalten.

Man leitet durch die hinreichend verdünnte Flüssigkeit, die sich in einem Kolben befindet, welcher erhitzt werden kann, anhaltend einen langsamen Strom von gewaschenem Schwefelwasserstoffgas [1]).

---

[1]) Man pflegte früher bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen das Schwefelwasserstoffgas unbedenklich aus rohen Materialien, gewöhnlich aus dem Schwefeleisen des Handels mittelst roher Schwefelsäure oder Salzsäure darzustellen, indem man die Entstehung von Arsenwasserstoffgas in einer Flüssigkeit, in welcher sich Schwefelwasserstoff entwickelt, nicht für möglich hielt. Das häufige Auffinden geringer Mengen von Arsen bei Uebungsanalysen in dem hiesigen Laboratorium von Seiten der Praktikanten in arsenfreien Objecten, veranlasste Kubel schon vor Jahren, der Quelle desselben nachzuspüren und so fand derselbe, dass dem aus unreinen, arsenhaltigen Materialien dargestellten Schwefelwasserstoffgase stets Arsenwasserstoffgas beigemengt ist. Als Kubel gewöhnliches Schwefeleisen aus den Hütten von Oker am Harz durch reine, arsenfreie Schwefelsäure oder Salzsäure zersetzte, das sich entwickelnde Gas, nach sorgfältigem Waschen, in erwärmte, reine, arsenfreie Salpetersäure hineintreten liess, erhielt er eine Flüssigkeit, die mittelst des Marsh'schen Apparates geprüft, stets schwache Arsenspiegel gab; weit stärkere Spiegel lieferte ein Schwefelwasserstoffgas, welches unter Anwendung von arsenhaltigen Säuren dargestellt wurde. Etwas später fand auch Myers bei Gelegenheit seiner Untersuchung über die Zersetzungstemperatur des Schwefelwasserstoffgases, dass Arsenwasserstoff und Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur neben einander bestehen können und dass das aus unreinen arsenhaltigen Materialien entwickelte Schwefelwasserstoffgas Arsenwasserstoff enthält. Myers (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CL, S. 127) ist der Ansicht, dass nicht der Arsengehalt des Schwefeleisens, sondern der der Säuren die Bildung des Arsenwasserstoffs veranlasse. Er nimmt an, dass das Schwefelwasserstoffgas zunächst aus der arsenigen Säure oder dem Chlorarsen der Säuren Arsentersulfid erzeuge und dass dieses sodann durch den in Folge des Gehaltes des Schwefeleisens an metallischem Eisen sich entwickelnden Wasserstoff zu Arsenwasserstoff reducirt werde. Wasserstoff *in statu nascendi* entwickelt, wie Myers fand, aus frisch gefälltem (von arseniger Säure freiem) Arsentersulfid, Arsenwasserstoff neben Schwefelwasserstoff. Ich kann diese Angabe bestätigen und hinzufügen, dass compactes (vorher geschmolzenes) Sulfid durch nascirenden Wasserstoff nicht zerlegt wird. Aber ich glaube, gestützt auf das Resultat der oben erwähnten Kubel'schen Versuche, bei welchem aus rohem Schwefeleisen durch reine Säuren ein arsenwasserstoffhaltiges Schwefelwasserstoffgas erhalten wurde, dass auch das Arseneisen des Schwefeleisens — welches durch Säuren bekanntlich unter Bildung von Arsenwasserstoff zerlegt wird — Veranlassung zum Auftreten von Arsenwasserstoff geben kann. Mag nun das Arsenwasserstoffgas nur auf die eine oder auf beiderlei Weise entstehen — in jedem Falle ist ein arsenwasserstoffhaltiges Schwefelwasserstoffgas für gerichtlich-chemische Untersuchungen nicht anwendbar. Kommen nämlich in der mit dem Gase zu behandelnden Flüssigkeit auf Arsenwasserstoff oxydirend wirkende Körper z. B. leicht reducirbare Metalloxyde oder Chloride — wie Antimonchlorid, Kupferchlorid vor, so resultirt auch bei Abwesenheit von Arsen in den Objecten ein arsenhaltiger Niederschlag. Ebenso, wenn die Flüssigkeit, welche mit dem Gase behandelt werden soll, noch Spuren von Chlor (herrührend von der Zerstörung der Substanzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium) enthält. Es ist deshalb unerlässlich, das Schwefelwasserstoffgas bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen aus reinen Materialien darzustellen. Ich empfehle, dasselbe aus Schwefelcalcium, welches man sich leicht durch Glühen von Gyps mit Kohle bereiten kann, durch reine Salzsäure zu entwickeln. Mohr empfiehlt

Entsteht ein dunkler Niederschlag, so sind Kupfer, Blei oder Quecksilber vorhanden. Schwefelblei und Schwefelquecksilber sind rein schwarz, pulverig, sinken leicht zu Boden; Schwefelkupfer ist schwarzbraun, hydratisch, setzt sich weniger leicht ab, die Flüssigkeit bleibt lange braun; aus siedend heisser Flüssigkeit fällt es grünlich-schwarz, und nicht hydratisch nieder. Das Blei wird beim Einleiten des Schwefelwasserstoffgases häufig zuerst als zinnoberrothes Chlorosulfuret gefällt, das erst nach und nach in schwarzes Schwefelblei übergeht. Quecksilber scheidet sich ebenfalls bisweilen anfangs als helles Chlorosulfuret aus. Hat man hier, oder schon durch die vorläufige Prüfung, das Vorhandensein von Blei erkannt, so wäscht man den Rückstand R von der Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium (Seite 99) noch mit warmem Wasser aus, um zu sehen, ob sich noch Chlorblei darin befinde. Später kann dann dieser Rückstand noch auf schwefelsaures Blei untersucht werden; er wird deshalb noch ferner aufbewahrt. Auch Silber wird sich eventuell, als Chlorsilber, in diesem Rückstande finden, auch schwefelsaures Baryum. Ich will bemerken, dass man es in meinem Laboratorio jetzt vorzieht, das Blei, wenn es in der Flüssigkeit erkannt worden ist, vor deren Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas, durch Schwefelsäure möglichst zu beseitigen. Der Niederschlag, schwefelsaures Blei, wird untersucht. Ist Baryum nachgewiesen, so wird dieses, selbstverständlich, jedenfalls durch Schwefelsäure ausgefällt.

Ist der entstandene Niederschlag nicht dunkel, so können die genannten Metalle, Kupfer, Blei, Quecksilber, nicht vorhanden sein; es können nur Arsen, Antimon oder Zinn vorkommen, oder es ist gar kein Metall vorhanden, denn ein geringer Niederschlag entsteht auch dann, er

---

zur Entwicklung Schwefelbaryum. Dragendorff nimmt, nach einer brieflichen Mittheilung an mich, aus (mit Sodalösung?) gewaschenen Schwefelblumen und möglichst reinem Schmiedeeisen dargestelltes Schwefeleisen und zersetzt dieses durch die ersten Antheile, welche bei der Rectification der Schwefelsäure gewonnen werden. Diese enthalten allerdings Oxyde des Stickstoffs, sind aber frei von Arsen. Zur Darstellung des Schwefelcalciums macht man aus 7 Thln. entwässertem Gyps, 3 Thln. Kohlenpulver und 1 Thl. Roggenmehl mit Wasser einen steifen Brei, formt daraus Kugeln oder Cylinder, trocknet diese völlig aus und glüht sie bei starker Hellrothgluth. Bringt man diese Kugeln in eine Woulf'sche Flasche, übergiesst sie mit Wasser und lässt zu der Mischung aus einem mittelst eines Korkes in dem einen Tubulus der Entwickelungsflasche angebrachten sogenannten Tropftrichter tropfenweise reine Salzsäure fliessen, so erhält man einen gleichmässigen Strom reinen Schwefelwasserstoffgases. Sehr beachtenswerth für die gerichtliche Chemie erscheint mir der Vorschlag von Bonsels (Beitrag zur Analyse des Arsens, vorzugsweise in gerichtlichen Fällen. Kiel 1874), zur Fällung der Metalle durch Zersetzung von Sulfocyanammonium (Rhodanammonium) mittelst Salzsäure erzeugten Schwefelwasserstoff *in statu nascendi* anzuwenden. Die in meinem Laboratorium nach dem Vorgange von Bonsels angestellten Versuche, das Arsen aus Lösungen von Arsensäure und arseniger Säure durch solchen nascirenden Schwefelwasserstoff als Schwefelverbindung abzuscheiden, haben zu recht befriedigenden Resultaten geführt.

besteht aus organischen Stoffen, ist deshalb begreiflich um so stärker, je unvollständiger diese Stoffe zerstört waren. Es wird vorausgesetzt, dass man das Chlor vollständig verjagt hatte. Obgleich das Schwefelantimon unter gewöhnlichen Umständen orangefarben niederfällt, hier scheidet es sich unrein gelb aus.

Kommt beim Einleiten des Schwefelwasserstoffgases nicht sogleich ein Niederschlag zum Vorschein, so kann dem ungeachtet Arsen vorhanden sein. Man bedenke, dass das Arsen als Arsensäure vorhanden ist, die durch Schwefelwasserstoff nur sehr langsam zersetzt wird.

Mag sich daher die Flüssigkeit gegen Schwefelwasserstoff verhalten, wie sie wolle, das Einleiten des Gases muss lange Zeit fortgesetzt werden und zwar während die Flüssigkeit auf 60 bis 80° C. erhalten wird. Schliesslich lässt man sie unter fortwährendem Einleiten des Gases erkalten und stellt sie nun, gut bedeckt, 24 Stunden lang an einen temperirten Ort. Sollte sie nach dieser Zeit nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riechen, so wiederholt man das Einleiten des Gases, wie angegeben, und dies so lange, bis die Flüssigkeit nach 24stündigem Stehen noch stark nach dem Gase riecht. Auf diese Weise, aber nur so, nämlich durch sehr anhaltendes und wiederholtes Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, wird endlich alles in der Flüssigkeit vorhandene Arsen als Schwefelarsen gefällt.

Bei sehr geringen Mengen von Arsen scheidet sich das Schwefelarsen erst beim Eindampfen der Flüssigkeit ab, geht es erst dann zu Flocken zusammen. Dies Eindampfen ist daher eventuell nicht zu unterlassen, und in die concentrirte Flüssigkeit leitet man abermals Schwefelwasserstoffgas.

Da arsenige Säure durch Schwefelwasserstoff weit leichter und schneller zersetzt wird als Arsensäure, so hat man vorgeschlagen, die Arsensäure in der fraglichen Flüssigkeit, vor deren Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas, mittelst schwefliger Säure zu arseniger Säure zu desoxydiren. Man erhitzt dazu die Flüssigkeit im Wasserbade, und giebt zu ihr eine gesättigte Lösung von schwefliger Säure, oder von schwefligsaurem Natrium [1]), so lange bis der Geruch nach schwefliger Säure deutlich hervortritt und sich einige Zeit erhält, wonach man das Erhitzen fortsetzt, bis sich dieser Geruch vollständig wieder verloren hat. Wöhler, von welchem dieser Vorschlag ausging, hat indess später selbst wieder die Anwendung der schwefligen Säure aufgegeben. Fresenius empfiehlt sie.

Der Niederschlag, wie er auch beschaffen sein mag, wir wollen ihn mit N bezeichnen, wird nach dem Erkalten der Flüssigkeit, welche noch kräftig nach Schwefelwasserstoff riechen muss und welche

[1]) Dargestellt durch Einleiten von gewaschenem, aus Kohle und reiner Schwefelsäure entwickeltem Schwefligsäure-Anhydrid in Wasser resp. durch Neutralisation einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure mittelst reinen kohlensauren Natriums.

wir F nennen wollen, auf ein Filter gebracht und sorgfältigst mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen[1]). Man verwende feines, mit Säure ausgewaschenes Filtrirpapier zu dem Filter und beachte, dass die Grösse des Filters nicht durch die Menge der Flüssigkeit, sondern durch die Menge des Niederschlags bestimmt wird, indess nehme man das Filter nicht zu klein (Höhe etwa 6 cm). Einen Theil der Flüssigkeit zu decantiren gelingt nur dann, wenn man beim Stehen der Flüssigkeit den an der Glaswand haftenden Theil des Niederschlages durch vorsichtiges Rühren zum Niedersinken gebracht hat. Es ist immer zweckmässig, das Filtrat von dem Niederschlage einzudampfen und nochmals mit Schwefelwasserstoffgas zu behandeln.

Die Schwefelmetalle, welche in dem auf dem Filter gesammelten Niederschlage sich befinden, oder befinden können, zerfallen in solche, welche von Schwefelammonium gelöst werden, und solche, welche unlöslich sind in Schwefelammonium. Zu den ersteren gehören Schwefelarsen, Schwefelantimon, Schwefelzinn; zu den letzteren: Schwefelkupfer, Schwefelblei, Schwefelquecksilber. Nur die letzteren sind dunkel, ob von ihnen das eine oder das andere vorhanden, ergiebt sich also schon aus der Farbe des Niederschlags.

Der Niederschlag wird, noch ganz feucht, mit heissem, stark gelbem Schwefelammonium behandelt, das mit ammoniakalischem Wasser etwas verdünnt ist. Die Behandlung lässt sich auf dem Filter selbst ausführen. Man tröpfelt das Schwefelammonium auf und vermischt den Niederschlag, mittelst eines zarten Federbarts damit. Nimmt man anfangs nur wenig Schwefelammonium, so ist es möglich, einen ganz gleichförmigen, dünnen Brei zu erhalten, der sich durch mehr Schwefelammonium dann gut weiter verdünnen oder lösen lässt. Man kann auch das Schwefelammonium in einer Spritzflasche anwenden, den Niederschlag damit aufzurühren.

Die von dem Filter ablaufende Flüssigkeit ist fast immer braun gefärbt; nachdem sie abgeflossen, süsst man das Filter, eventuell das Ungelöste, sorgfältig mit Wasser aus, dem etwas Schwefelammonium zugegeben ist. Sämmtliche abgelaufene Flüssigkeit, auch die durch Aussüssen erhaltene, wird dann in einem Porzellanschälchen bei gelinder Wärme zur Trockne verdampft. Der Verdampfrückstand mag B heissen; der Rückstand auf dem Filter mag mit A bezeichnet werden.

Anstatt den Niederschlag auf dem Filter in angegebener Weise mit Schwefelammonium zu behandeln, kann man auch das Filter mit dem feuchten Niederschlage in einem Schälchen vorsichtig ausbreiten, natürlich so, dass die Seite mit dem Niederschlage nach oben liegt, und die Digestion mit verdünntem Schwefelammonium in dem Schälchen ausführen, wobei, in vorhin angegebener Weise, auf Zertheilung von Klum-

[1]) Um Oxydation der Schwefelmetalle zu verhindern.

pen Bedacht zu nehmen ist. Die entstehende Lösung wird abfiltrirt, das Schälchen sorgfältig nachgespült, schliesslich, wenn das darin liegende Papier nicht ganz frei von Ungelöstem sein sollte, das Papier auch mit auf das neue Filter gebracht. Das Filtrat, eingedampft, liefert begreiflich wieder B, der Rückstand auf dem Filter ist A.

Oder man stösst die Spitze des Filters, auf welchem sich der Niederschlag befindet, während es noch im Trichter liegt, mit einem dünnen Glasstäbchen durch, spült den Niederschlag mit Hülfe einer Spritzflasche, die verdünntes Schwefelammonium enthält, in ein Kochfläschchen oder Becherglas und digerirt ihn in diesem mit dem Schwefelammonium. Auch hier trennt man dann die entstandene Lösung von dem Ungelösten durch ein Filter und dampft die Lösung ein.

Wenn der Niederschlag härtere Klumpen enthält, wie es der Fall ist, wenn man beim Fällen mit Schwefelwasserstoffgas die Flüssigkeit stark erhitzte, so muss die Behandlung desselben mit Schwefelammonium auf eine der letzteren beiden Weisen geschehen, um die Klumpen zertheilen zu können. Ebenso, wenn der Niederschlag auf dem Filter sehr schleimig ist, die Flüssigkeit vom Filter nicht klar abläuft.

War der Niederschlag schwarz oder schwarzbraun, so hat die Behandlung desselben mit Schwefelammonium begreiflich vorzüglich den Zweck, die in Schwefelammonium unlöslichen Schwefelmetalle von den darin löslichen zu befreien, eine Trennung beider zu bewerkstelligen. Allerdings wird meistens nur ein einziges Metallgift vorhanden sein, aber der Fall ist doch möglich, dass mehrere zugleich vorkommen; man denke an Schweinfurter Grün, bedenke, dass Brechweinstein gegeben sein konnte. Ich will übrigens bemerken, dass, wenn der Niederschlag Schwefelkupfer enthält, von diesem meistens etwas vom Schwefelammonium gelöst wird, namentlich, wenn man dies concentrirt anwendet, die Fällung des Niederschlags nicht sehr heiss bewerkstelligt wurde und neben dem Schwefelkupfer elektronegative Schwefelmetalle z. B. Schwefelarsen in demselben enthalten sind [1]).

---

[1]) Claus fand in einem Falle, dass auch Schwefelquecksilber gelöst wurde; wir haben es nie in Lösung bringen können. Ich erinnere, dass wir heiss fällen und heisses, stark gelbes Schwefelammonium anwenden. Auch Fresenius giebt an, dass unter diesen Umständen nur Spuren von Schwefelquecksilber gelöst werden. Behandelt man den Niederschlag N mit einer Lösung von Natriumsulfhydrat (Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium), so geht auch bei Gegenwart von elektronegativen Schwefelmetallen keine Spur von Schwefelkupfer in Lösung. Wer es vorzieht, so zu operiren, wird zweckmässiger die etwa gelösten Schwefelmetalle (Schwefelarsen, Schwefelantimon, Schwefelzinn) aus ihrer Lösung in Natriumsulfhydrat durch Zusatz von verdünnter Salzsäure wieder abscheiden, auf einem Filter sammeln, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser auswaschen und wie oben angegeben werden wird, weiter verarbeiten, statt die Lösung derselben in Natriumsulfhydrat zu verdunsten und den Verdunstungsrückstand zu verarbeiten. Man berücksichtige, dass der Ueberschuss des Natriumsulfhydrats sich beim Eindampfen nicht, wie der des Schwefelammoniums verflüchtigt. Das durch Salz-

Wozu aber die Behandlung des Niederschlags mit Schwefelammonium, wenn der Niedersehlag hell ist, wenn also eine Trennung des Schwefelarsens, Schwefelantimons, Schwefelzinns, von Schwefelkupfer, Schwefelblei und Schwefelquecksilber nicht bezweekt wird? Das Sehwefelammonium ist das bequemste Mittel, das auf dem Filter etwa vorhandene Schwefelarsen, Schwefelantimon, Schwefelzinn von dem Filter zu bringen, frei von Papier zu erhalten; dies die Antwort.

Es ist nun der Rückstand B (der Rückstand vom Verdampfen des Schwefelammonium-Auszugs) auf Arsen, Antimon und Zinn, eventuell der Rückstand A (das, was Schwefelammonium nicht löste) auf Kupfer, Blei, Quecksilber zu untersuehen. Wir wollen B zuerst vornehmen.

Untersuchung des Rückstandes B. — Wie schon angedeutet wurde, ist der durch Sehwefelwasserstoffgas erhaltene Niedersehlag (N) niemals frei von organischen Substanzen, wenn auch die Behandlung der zu untersuchenden Substanzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium, mit aller Sorgfalt ausgeführt wurde, ja es wird, wie gesagt, durch Schwefelwasserstoffgas eine Fällung bewirkt, auch wenn Metalle gar nicht vorhanden sind. Diese Fällung ist in Sehwefelammonium löslich.

Die Gegenwart von organisehen Stoffen in dem Rückstande B ist für die Erkennung der darin eventuell vorkommenden Metalle sehr störend; auf Beseitigung dieser Stoffe muss also zunächst Bedacht genommen werden. Das Verfahren, welches jetzt zu diesem Zwecke eingeschlagen wird, rührt von Meyer her und besteht darin, dass man den Rückstand B mit einem Gemenge von kohlensaurem und salpetersaurem Natrium schmilzt. Meyer's Verfahren hat alle früheren Verfahren, die zur Zerstörung der organischen Stoffe in unserem Falle angewandt wurden, mit Recht verdrängt; es wird nämlich durch dasselbe nicht allein der fragliche Zweck auf das Vollständigste erreicht, sondern es wird dabei zugleich auch das Antimon von dem Arsen so vollständig getrennt, dass eine Verwechselung des Arsens mit Antimon, die früher möglich war, wie wir später sehen werden, jetzt gar nicht mehr vorkommen kann. Diese Trennung beruht auf der Löslichkeit des arsensauren Natriums und Unlöslichkeit des antimonsauren Natriums in Wasser und alkalischer Flüssigkeit und diese beiden Salze entstehen bei dem Schmelzen von B mit kohlensaurem und salpetersaurem Natrium. Ist in B Sehwefelzinn vorhanden, so entsteht aus demselben Zinnoxyd, das ebenfalls leicht von arsensaurem Natrium zu trennen ist, übrigens der Erkennung des Arsen keinen Eintrag thut.

säure Gefällte entspricht begreiflich dem Verdampfrückstand B. Sollte die Menge desselben sehr gering sein, so bringt man am einfachsten auch dieses wieder durch Schwefelammonium vom Filter und erhält dann beim Verdunsten der Lösung wieder B. Was bei Behandlung des Schwefelwasserstoff-Niederschlags N mit Natriumsulfhydrat ungelöst bleibt, entspricht A. Die Lösung des Natriumsulfhydrats erhält man durch Sättigung einer wässerigen Lösung von Natriumhydroxyd (aus reinem, arsenfreiem, kohlensaurem Natrium) mittelst Schwefelwasserstoff.

Es wird auf folgende Weise operirt. Man übergiesst den Rückstand B [1]) im Porzellanschälchen mit höchst concentrirter, am besten rauchender Salpetersäure und dampft diese bei gelinder Wärme darüber ab. Sollte der jetzt bleibende Rückstand noch dunkel gefärbt sein, so wiederholt man die Behandlung mit Salpetersäure, und zwar so oft, bis der Rückstand, im feuchten Zustande, gelb erscheint. Dann weicht man den Rückstand mit ein wenig reiner Natronlauge auf, um die freie Säure ohne Entwickelung von Kohlensäure zu neutralisiren, setzt hierauf fein zerriebenes reines kohlensaures Natrium hinzu, nebst etwas, ebenfalls zerriebenem und reinem, salpetersaurem Natrium und bringt die Masse in einen Porzellantiegel. Das Schälchen reibt man, mittelst des Fingers, mit ein wenig kohlensaurem Natrium aus und giebt dies mit in den Tiegel [2]). Der Inhalt des Tiegels wird nun zunächst vollständig ausgetrocknet, dann wird er, unter sehr allmäliger Steigerung der Temperatur, über der Gasflamme oder der Spirituslampe stärker erhitzt. Anfangs bräunt und schwärzt sich derselbe, dann entfärbt er sich ohne Verpuffung und schmilzt zu einer farblosen Flüssigkeit. Die organische Substanz ist dann vollständig verbrannt. Sollte beim Erhitzen nicht völlige Entfärbung stattfinden, so muss man diese durch Einwerfen von etwas salpetersaurem Natrium in den Tiegel herbeiführen. [3])

Die geschmolzene Masse enthält, wenn Arsen in dem Rückstande B vorhanden war, arsensaures Natrium, wie vorhin gesagt, ausserdem salpetersaures, salpetrigsaures, schwefelsaures und kohlensaures Natrium. Im Fall Antimon in dem Rückstande sich befand, enthält sie antimonsaures Natrium und beim Vorhandensein von Zinn, Zinnoxyd.

Man behandelt die Schmelze mit einer angemessenen Menge Wasser, dessen Lösungsvermögen man durch gelinde Wärme unterstützen kann. Löst sich die Schmelze vollständig, so ist kein antimonsaures Natrium vorhanden und auch keine grössere Menge von Zinnoxyd. Kleine Mengen von Zinnoxyd gehen mit dem eventuell vorhandenen arsensauren Natrium in Lösung. Mag nun vollständige oder unvollständige Lösung erfolgt sein, man giebt zu der (klaren oder trüben) Flüssigkeit etwas saures kohlensaures Natrium oder, noch besser, leitet etwas Kohlensäuregas in dieselbe, wodurch die kleinen Mengen von Zinnoxyd, welche gelöst sein können, abgeschieden werden. Dann trennt man die Lösung von dem eventuell Ungelösten oder Ausgeschiedenen, durch ein sehr kleines Filter und süsst das, was auf dem Filter bleibt, mit Wasser sorgfältig aus. In dem Rückstande auf dem Filter, er mag mit α bezeich-

---

[1]) Eventuell mit dem aus der Amylalkohollösung erhaltenen Schwefelarsen (Seite 77).

[2]) Man nehme nicht unnöthig grosse Mengen von kohlensaurem und salpetersaurem Natrium, beachte die Menge des Rückstandes B!

[3]) Ist Schwefelkupfer (bei Anwendung von Schwefelammonium, Seite 108) in Lösung gegangen, so wird dieses in Kupferoxyd übergeführt. Die Schmelze erscheint dann mehr oder weniger grau.

net werden, sind Antimon und Zinn zu suchen [1]), in der Lösung, dem Filtrate, es mag β heissen, das Arsen.

Nachweisung des Arsens. Man säuert die Lösung β stark mit verdünnter Schwefelsäure an, wobei Verspritzen sorgfältig zu vermeiden ist, und dampft sie in einem Porzellanschälchen ein, indem man gegen das Ende des Verdampfens, durch Zugeben von noch etwas Schwefelsäure, prüft, ob diese Säure in solcher Menge vorhanden ist, dass sie ausreicht, die Salpetersäure und salpetrige Säure vollständig auszutreiben. Das sichere Zeichen hierfür ist das Auftreten der schweren Schwefelsäuredämpfe, und bis diese erscheinen, muss das Verdampfen fortgesetzt werden. Dass man die Schwefelsäure nicht gedankenlos, in unvernünftig grosser Menge anwendet, versteht sich von selbst; man habe auch hier den Zweck im Auge; er ist die Entfernung der Salpetersäure und salpetrigen Säure.

Der Rückstand im Schälchen, meistens eine farblose, stark saure Flüssigkeit, wird mit Wasser verdünnt und ist nun vortrefflich geeignet zur Nachweisung des Arsens.

Man hat von jeher, und mit Recht, die Abscheidung des Arsens in metallischem Zustande, als den sichersten Beweis des Vorhandenseins von Arsen betrachtet. Diese Abscheidung, die Reduction des Arsens, kann auf verschiedene Weise bewerkstelligt werden, aber vor allen hierzu empfohlenen Reductions-Verfahren verdienen jetzt nur zwei Beachtung, nämlich das Verfahren von Marsh, oder, richtiger gesagt, das Verfahren, wie es sich allmälig aus dem ursprünglichen Verfahren von Marsh herausgebildet hat, das Verfahren Berzelius-Marsh [2]) und das Verfahren von Frésenius und Babo [3]). Das Verfahren Berzelius-Marsh ist durch seine Einfachheit und Leichtausführbarkeit ausgezeichnet und das Resultat ist dabei weit weniger von der Umsicht und Vorsicht des Arbeitenden abhängig, als bei dem Verfahren von Fresenius und Babo. Es lassen sich ausserdem nach demselben, in der Regel, verschiedenartige charakteristische Anzeigen von dem Vorhandensein des Metalls erhalten. Der Umstand, dass bei dem Verfahren von Fresenius und Babo eine Verwechselung von Arsen und Antimon durchaus nicht stattfinden kann, hat seine frühere Bedeutung verloren, da man gelernt hat, das Antimon, wie oben angegeben, als antimonsaures Natrium vollständig auszuschliessen. Bei dem Verfahren von Marsh tritt allerdings nicht alles vorhandene Arsen auf, wie wir später sehen werden, aber auch nach dem Verfahren von Fresenius und Babo wird, wie H. Rose gefunden, nicht die ganze Menge des vorhandenen Arsens im reducirten Zustande erhalten, und es ist bei diesem nicht möglich, das Entweichen eines Theils des Metalls vollständig zu vermeiden. Nach den Erfahrungen von J. Otto werden

---

[1]) Eventuell auch die kleine Menge Kupferoxyd.

[2]) Berzelius, Jahresber. Bd. XVII, S. 191; Bd. XX, S. 190; Bd. XXII, S. 175; auch Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVIII, S. 445.

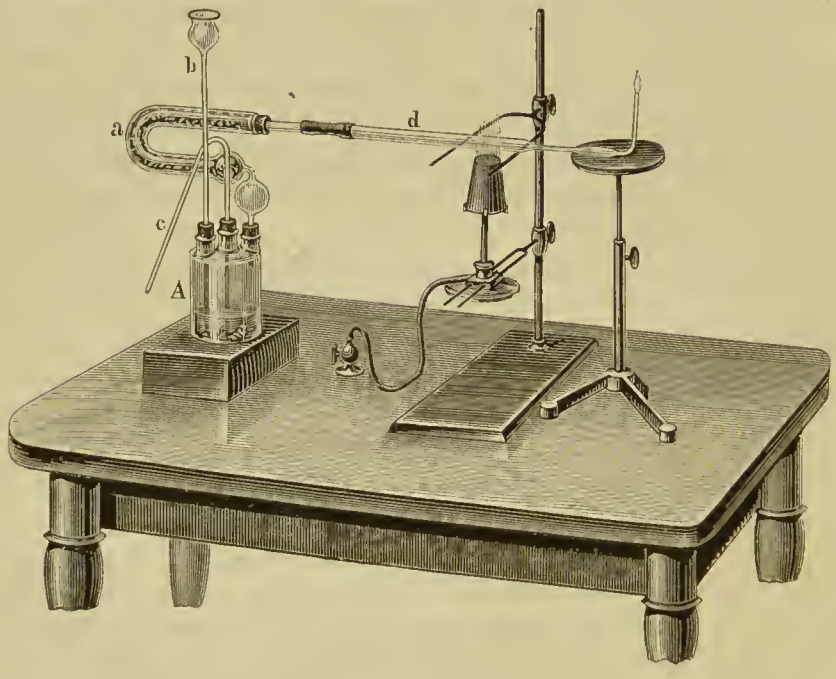
[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIX, S. 287.

durch das Verfahren von Fresenius und Babo, so kleine Mengen von Arsen, wie sie durch das Verfahren Berzelius-Marsh nachweisbar sind, nicht mehr erkannt (siehe unten). In den meisten Fällen einer wirklichen Arsenvergiftung dürfte Material genug vorhanden sein, das Arsen nach beiden Verfahren reduciren zu können.

Das Verfahren Berzelius-Marsh soll zuerst betrachtet werden. Es gründet sich darauf, dass, wenn Wasserstoff und Arsen, im Momente des Freiwerdens aus Verbindungen, also *in statu nascendi*, mit einander zusammentreffen, Arsenwasserstoffgas entsteht, aus welchem das Arsen auf verschiedene Weise, so beim Erhitzen (Berzelius) und bei unvollkommener Verbrennung (Marsh), abgeschieden wird, oder dessen Arsen, durch Einleiten des Gases in Lösungen von Salzen leicht reducirbarer Metalloxyde, als eine Lösung von arseniger Säure zu erhalten ist.

Die verschiedenen Apparate, welche man für das Verfahren vorgeschlagen hat, können sämmtlich ersetzt werden durch den in Fig. 6 abgebildeten Apparat [1]). Derselbe besteht aus einer kleinen dreihalsigen

Fig. 6.



Woulf'schen Gasentbindungsflasche, welche, mit einer Trichterröhre *b*, einer Heberröhre *c* und einer U-förmig gebogenen, zugleich zum Ableiten

[1]) In Deutschland geht der Apparat als Apparat von Marsh, in Amerika als J. Otto's Apparat.

des Gases und zum Trocknen desselben dienenden Röhre *a* [1]) versehen ist. An letztere schliesst sich die Reductionsröhre *d* an.

Statt der Woulf'schen Flasche kann auch eine gewöhnliche Kochflasche und statt der U-förmigen Trockenröhre eine gerade benutzt werden. Diese wird dann mittelst eines kurzen, rechtwinkelig gebogenen Glasrohres mit der Gasentwickelungsflasche und mittelst eines geraden Glasröhrchens mit der Reductionsröhre verbunden. Eine geübte Hand vermag selbst in dem Korke eines solchen Gasentbindungsfläschchens neben der Trichterröhre und Ableitungsröhre noch eine Heberröhre anzubringen. Uebrigens ist dieselbe an beiden Apparaten entbehrlich. Die Capacität des Gasentwickelungsgefässes betrage 150 bis 200 g. Die Empfindlichkeit bei dem Gebrauch des Apparates wird um so geringer, je grösser das Gasentwickelungsgefäss ist.

Der absteigende Schenkel der U-förmigen Röhre *a* darf nicht zu enge sein und er muss unten schräg abgeschnitten sein, damit die darin verdichtete Flüssigkeit zurücktropfe, er nicht durch Tropfen der Flüssigkeit verstopft werde.

Die Trockenröhre *a* enthält zwischen lockeren Pfropfen aus Baumwolle erst Stückchen von Kaliumhydroxyd, um Säure und eventuell Schwefelwasserstoff zurückzuhalten, dann gekörntes Chlorcalcium.

Die Reductionsröhre *d* aus strengflüssigem, bleifreiem Glase, wird nach den Erfahrungen von J. Otto am besten 1 cm im Durchmesser genommen, und zwar 7 mm im Lichten weit und $1^1/_2$ mm dick im Glase. Fig. 7 zeigt den Querschnitt in natürlicher Grösse. Die Röhre ist, wie es oben Fig. 6 zeigt, an einer Stelle verengt, nämlich ausgezogen, und diese Stelle ist es, wo man das Arsen sich ablagern lässt, indem man die vorhergehende dickere Stelle zum Glühen erhitzt. Bei der angegebenen Stärke der Röhre kann das Erhitzen mittelst eines Bunsen'schen Brenners mit aufgesetztem Schornsteine, in Ermangelung von Gas mittelst der Argand'schen Spirituslampe bewerkstelligt werden, ohne dass eine beachtenswerthe Verbiegung eintritt, wenn die erhitzte Stelle auf dem Ringe der Lampe liegt, und wenn die Röhre da, wo sie nach aufwärts gebogen ist, aufruht. Dies ist sehr wichtig, denn nichts ist widerwärtiger und störender, als wenn man während des Reductionsversuchs die Aufmerksamkeit darauf zu richten hat, dass die Röhre nicht zu stark erweiche und zusammensinke. Die Oeffnung der Spitze des dünn ausgezogenen, aufsteigenden Schenkels der Röhre darf nicht zu weit, aber auch nicht zu enge sein.

Fig. 7.

Die Art und Weise der Verbindung der einzelnen Röhren unter einander ergiebt sich aus der Abbildung. Ein Röhrchen aus vulcanisirtem Kautschuk bewerkstelligt alle Verbindungen und das Röhrchen schliesst

[1]) Von der Form der bei Elementaranalysen zur Aufnahme des Wassers dienenden sogenannten Chlorcalciumröhren.

so gut, dass es durchaus überflüssig ist, es zu binden. Ohngeachtet dieses guten Schlusses lässt sich doch die Reductionsröhre in demselben drehen, so dass man z. B. mit Leichtigkeit die Spitze des aufsteigenden Schenkels der Röhre zur Seite oder nach unten kehren kann. Das Kautschukröhrchen wird zweckmässig mit Natronlauge ausgekocht, um anhängenden Schwefel zu beseitigen, weil dieser sonst leicht als Staub in die Reductionsröhre gelangt [1]). Der Kork der Trockenröhre muss völlig dicht schliessen.

Wenn zu dem Reductionsversuche geschritten werden soll, bringt man in die Gasenswickelungsflasche reines Zink, gekörnt oder in Stangen, in nicht zu kleiner Menge, giesst dann in die Flasche, nach gehöriger Zusammenfügung aller Theile des Apparats, durch die Trichterröhre so viel Wasser, dass die Röhre abgesperrt wird, und setzt nun nach und nach, in kleinen Antheilen, reine Schwefelsäure, die mit 3 Thln. Wasser verdünnt ist, hinzu, soviel als erforderlich, um eine sehr mässige, durchaus nicht lebhafte Entwickelung von Wasserstoffgas zu veranlassen [2]). Wenn das Gemisch aus Schwefelsäure und Wasser erkaltet angewandt wird, und wenn man von demselben so allmälig, als es zweckmässig ist, eingiesst, erwärmt sich die Gasentwickelungsflasche nur unbedeutend, und darauf ist sehr zu sehen, um nicht ein mit zu viel Wasserdampf beladenes Gas zu erhalten. Zur Prüfung des Apparats auf luftdichten Verschluss hält man die Ausströmungsöffnung der Reductionsröhre mit dem Finger zu;

---

[1]) Man vermeide rothe, Schwefelantimon enthaltende Kautschukröhren hier, wie überhaupt bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen.

[2]) Die verdünnte Schwefelsäure muss auf dieselbe Weise wie die Salzsäure, durch Behandeln mit Schwefelwasserstoffgas von Arsen vollständig gereinigt sein (Seite 97; Anmerkung). Nach der Filtration von dem entstandenen Niederschlage kann man sie eindampfen, wenn man sie concentrirt braucht. Es ist diesem Verfahren der Reinigung der Vorzug vor dem Verfahren der Reinigung mittelst Salzsäure zu geben. Nach letzterem wird die concentrirte Säure erst mit ein wenig Schwefelblumen gekocht, um Salpetersäure und Untersalpetersäure zu beseitigen, dann wird, nach sorgfältiger Decantation und nach dem Erkalten, eine kleine Menge Salzsäure in dieselbe gerührt und wiederum gekocht. Nach dem Erkalten wird das Einrühren von Salzsäure und Kochen wiederholt. Schliesslich wird etwas Chlorwasser zugegeben und gekocht, um jede Spur von schwefliger Säure zu entfernen. Glénard vereinigt beide Reinigungsmethoden, giebt zu der verdünnten Schwefelsäure etwas Salzsäure, behandelt mit Schwefelwasserstoff, filtrirt und dampft ein.

Reines, arsenfreies Zink kann nur im Grossen aus reinem arsenfreien Zinkoxyde dargestellt werden. Man muss sich daher ein reines Zink aus dem Handel verschaffen. Ich halte es für zweckmässig, dieses nochmals umzuschmelzen und zu granuliren. Erweist sich dann ein Theil desselben als rein, so kann man den ganzen Vorrath für rein halten. Das Zink muss auch frei von Schwefelblei sein, weil dessen Vorhandensein Veranlassung giebt zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff, wenn man das Metall in verdünnten Säuren löst. Je reiner das Zink, desto langsamer die Gasentwickelung; von jedem anderen Metalle absolut freies Zink, entwickelt aus verdünnter Schwefelsäure gar kein Wasserstoffgas.

die Flüssigkeit der Gasentwickelungsflasche muss dann in der Trichterröhre stetig in die Höhe steigen.

Sobald mit Sicherheit angenommen worden kann, dass die atmosphärische Luft durch das Wasserstoffgas vollständig aus dem Apparate verdrängt worden ist, was bei Anwendung von sehr reinem Zinke lange dauert, zündet man das entweichende Gas an, erhitzt dann die Reductionsröhre, vor der Verengerung, mittelst der Gasflamme oder der Argand'schen Spirituslampe zum lebhaften Glühen, und lässt so mindestens eine halbe Stunde lang das Gas durch die Röhre hindurchgehen, indem man dann und wann Säure nachgiesst, um die Gasentwickelung im Gange zu erhalten. Zeigt sich nach dieser Zeit in der Röhre, hinter der glühenden Stelle, keine Spur eines Metallspiegels oder auch nur eines Anflugs, wenn man ein Stück weisses Papier unter oder hinter die Stelle hält, so sind die Materialien für den weiteren Versuch brauchbar, denn sie sind entweder völlig frei von Arsen oder enthalten doch nicht so viel davon, als durch unseren Apparat zu erkennen wäre. Hat sich aber ein Spiegel oder Anflug gebildet, so muss man sich nach reineren Materialien umsehen. Es muss als ein grosser Vorzug des Reductionsverfahrens Berzelius-Marsh betrachtet werden, dass man die dazu erforderlichen Materialien mit Leichtigkeit auf einen Arsengehalt prüfen kann, und zwar genau auf demselben Wege, welcher zur Ermittelung des Arsens eingeschlagen wird.

Ist auf angegebene Weise die Reinheit der Materialien zur Entwickelung des Wasserstoffgases dargethan worden, so kann nun zu dem Reductionsversuche geschritten werden. Zuvor muss man indess den Apparat wieder in vollkommen geeigneten Stand setzen. Während der langen Dauer des Prüfungsversuches hat sich in dem Gasentwickelungsgefässe so viel einer concentrirten Salzlösung gebildet, dass dadurch die geregelte Gasentwickelung gehindert wird. Man muss also die Salzlösung von dem Zinke abgiessen. Fehlt es an Zink, so muss man davon noch in das Gefäss geben, oder man muss das Zink erneuern. Ist der Inhalt der Trockenröhre zu feucht geworden, so muss man die Röhre gegen eine frisch gefüllte, schon bereit liegende austauschen. Dies ist sehr wichtig, denn völlige Trockenheit des Gases ist unerlässlich. Sollte die Reductionsröhre, durch die lange Einwirkung der Hitze, während des Prüfungsversuchs trübe geworden oder verbogen sein, so wird sie ebenfalls gegen eine andere ausgewechselt. Hat man in dem mittleren Halse der Entwickelungsflasche eine Heberröhre angebracht, so lässt sich die Salzlösung aus der Flasche entfernen, ohne dass man genöthigt ist, dieselbe zu öffnen. Drückt man die Kautschukröhre des Apparats zusammen, so fliesst die Salzlösung durch die Heberröhre aus.

Hat man auf diese Weise das Resultat, so weit es von der Beschaffenheit des Apparats abhängig ist, so gut als möglich gesichert, so wird, wie früher, durch Eingiessen der verdünnten Schwefelsäure in das Gasentwickelungsgefäss, ein langsamer Strom Wasserstoffgas entwickelt, das Dichtsein

des Apparats geprüft, das ausströmende Gas angezündet, nachdem die Luft verdrängt ist, und die Reductionsröhre vor der Verengerung zum Glühen erhitzt. Ist nun das Gas einige Zeit lang über die glühende Stelle gegangen und zeigt sich auch jetzt nicht der mindeste Anflug in der Verengerung, so giesst man von der auf Arsen zu prüfenden Flüssigkeit einen kleinen Antheil in das Gasentbindungsgefäss und spült die Trichterröhre mit etwas Wasser nach. Es ist dies die oben Seite 110 mit β bezeichnete Flüssigkeit.

Enthält die Flüssigkeit Arsen (Arsensäure), so mischt sich dem Wasserstoffgase Arsenwasserstoffgas bei. Ist die Menge des Arsens nicht zu gering, so bildet sich schon nach einigen Minuten hinter der erhitzten Stelle der Reductionsröhre, in der Verengerung, ein brauner Anflug von Arsen, und bald entsteht ein mehr oder weniger starker Spiegel. Indem nämlich das Gasgemisch durch die glühende Stelle der Röhre geht, wird das Arsenwasserstoffgas zersetzt und das frei gewordene Arsen lagert sich ab. Erscheint kein Spiegel, nur ein Anflug oder ein schwacher Spiegel, so giesst man nach und nach mehr von der Flüssigkeit β in die Gasentwickelungsflasche, eventuell die ganze vorhandene Menge.

Wurde schon von dem zuerst eingegossenen Theile der Flüssigkeit ein grösserer Spiegel erhalten, so verkleinert man die Flamme der Gas- resp. Spirituslampe so weit, dass die Reductionsröhre nicht mehr glüht, oder man löscht die Flamme aus. Sogleich, oder nachdem man noch etwas der Flüssigkeit, auch, wenn nöthig, etwas Schwefelsäure, in die Gasentwickelungsflasche nachgegossen hat, färbt sich die Flamme des ausströmenden Gases bläulich weisslich und es entstehen auf Porzellanschälchen, die man in die Flamme hält, braune oder schwarzbraune glänzende Flecken, die sogenannten Arsenflecken, von denen man dann, unter Nachgiessen von Flüssigkeit β, mehrere in verschiedenen Schälchen sich bilden lässt, für Versuche, welche damit angestellt werden.

Hat man Flecken in hinreichender Zahl erhalten, so vertauscht man die Reductionsröhre gegen eine andere und lässt in dieser, auf oben angegebene Weise, noch einen Spiegel entstehen. Man giebt nämlich mit Recht viel darauf, dass der Chemiker einen Arsenspiegel, als *corpus delicti* dem Richter vorzulegen im Stande sei. Ein Spiegel muss deshalb dazu aufbewahrt werden, der andere dient zu weiteren Versuchen. Es ist wohl überflüssig, zu sagen, dass man wiederum von Zeit zu Zeit Flüssigkeit β nachgiesst, wenn davon noch vorhanden, auch Schwefelsäure, wenn dies erforderlich.

Um nach der Bildung von Spiegeln und Flecken die letzten Antheile Arsen zu gewinnen, dreht man die Reductionsröhre, nachdem die Flamme des ausströmenden Gases ausgeblasen worden, so, dass der bisher aufsteigende Schenkel der Röhre perpendicular herabhängt und lässt denselben in eine Lösung von salpetersaurem Silber treten, die sich in einem Probirgläschen oder Becherglächen befindet. Wird dann die Flamme des Gasbrenners oder der Spirituslampe ausgelöscht, also die Zersetzung

des Arsenwasserstoffgases in der Röhre aufgehoben, so erfolgt die Zersetzung jeder Spur dieses Gases beim Durchgehen durch die Silberlösung. Die Lösung färbt sich dunkel, in Folge der Ausscheidung von Silber, und die Flüssigkeit enthält das Arsen als arsenige Säure, natürlich neben dem Ueberschusse an Silbersalz. Damit dieser letztere nicht zu bedeutend sei, wendet man zuerst eine verdünnte Silberlösung an, angesäuert durch einen oder ein Paar Tropfen Salpetersäure, und dann giebt man, im Fall eine reichliche Ausscheidung von Silber stattfindet, nach und nach von einer concentrirten Lösung hinzu. Dass man für diesen Versuch die Reductionsröhre gegen eine gewöhnliche, rechtwinkelig gebogene, enge Gasleitungsröhre vertauschen kann, versteht sich von selbst, eben so, dass man noch von der Flüssigkeit β nachgiessen kann und auch von Zeit zu Zeit noch Schwefelsäure zugiesst.

Findet nach dem Eingiessen des ersten Antheils der fraglichen, auf Arsen zu prüfenden Flüssigkeit β eine so geringe Ablagerung von Arsen in der Reductionsröhre statt, dass sogleich der grösste Theil der Flüssigkeit nachgegossen werden muss, um einen deutlichen, grösseren Spiegel zu erhalten, so versucht man, nach Entstehung des Spiegels, die Bildung von Flecken auf Porzellan ebenfalls, wofür man dann den Rest der Flüssigkeit eingiesst. Hierauf lässt man in einer anderen Reductionsröhre mindestens noch einen Spiegel entstehen und schliesslich leitet man das Gas in die Silberlösung.

Wird auch nach dem Eingiessen des grössten Theils der auf Arsen zu prüfenden Flüssigkeit in die Gasentwickelungsflasche nur ein kleiner Spiegel erhalten oder muss gar die ganze Menge der Flüssigkeit eingegossen werden, um einen deutlichen, aber kleinen Spiegel zu erhalten, so ist es vergebliches Bemühen, Flecken auf Porzellan hervorbringen zu wollen. Man muss dann so viel als möglich das Arsen in zwei oder drei Reductionsröhren, wenn auch nur in kleinen schwachen Spiegeln oder als Anflug sich ablagern lassen.

Bei äusserst geringen Mengen von Arsen entsteht in der Röhre nur ein bräunlicher Anflug, man setzt dann die Gasentwickelung stundenlang fort, um diesen so stark als möglich zu erhalten.

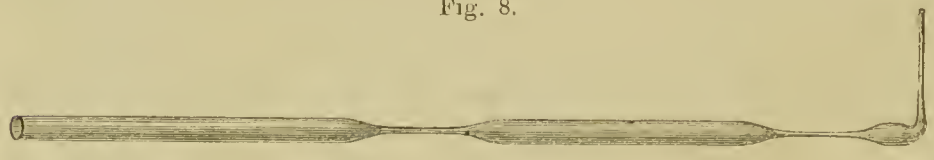
So einfach die im Vorstehenden beschriebenen Versuche sind, so ist doch bei Ausführung derselben Mancherlei zu beachten und zu berücksichtigen, wenn sie zu einem sicheren Resultate führen sollen. Was sich darüber sagen lässt, will ich in dem Folgenden zusammenstellen.

Man darf, wie angegeben, die auf Arsen zu prüfende Flüssigkeit β nicht auf einmal in die Gasentwickelungsflasche giessen, sondern man muss erst zusehen, welche Wirkung ein Theil derselben hervorbringt. Abgesehen davon, dass das Vorhandensein einer grossen Menge von Arsenwasserstoffgas in dem sich entwickelnden Gase störend für den Versuch ist, muss man berücksichtigen, dass nach dem Eingiessen der Flüssigkeit, wenn sie Arsen enthält, die Gasentwickelung weit lebhafter wird, als sie vorher war, weil das ausgeschiedene Arsen mit dem Zink

eine galvanische Kette bildet. Das reine Zink löst sich dann so rasch in der Säure, wie unreines Zink. Hat man nun zuviel von der Flüssigkeit eingegossen, so kann aus diesem Grunde, und auch weil die eingegossene Flüssigkeit von Schwefelsäure stark sauer ist, weil also die Menge der Säure dadurch vermehrt wird, die Gasentwickelung ungebührlich stark und stürmisch werden. Es bliebe dann nichts übrig, als sie durch Nachgiessen von kaltem Wasser oder durch Begiessen der Gasentwickelungsflasche mit kaltem Wasser zu mässigen. Man wartet deshalb auch mit dem Eingiessen der fraglichen Flüssigkeit bis die Gasentwickelung schwach geworden ist.

Wenn die Reductionsröhre hinreichend stark glüht (die Flamme eines möglichst breit brennenden Bunsen'schen Gasbrenners reicht, wenn man dieselbe mit einem Schornstein umgiebt, zum Erhitzen aus [1]), wenn die Gasentwickelung sehr schwach ist und wenn das auftretende Gas nicht sehr viel Arsenwasserstoffgas enthält, so wird alles Arsen daraus abgeschieden, es entgeht kein Theil des Gases der Zersetzung und es wird auch kein bemerkbarer Antheil des abgeschiedenen Arsens durch den Gasstrom fortgerissen, aus der Röhre entführt. Im entgegengesetzten Falle aber färbt sich die Flamme des brennenden Gases während des Reductionsversuches, und man kann dann während dieses Versuches Flecken auf Porzellan entstehen lassen, das man in die Flamme hält. Schon beim Vorhandensein einer Menge von Arsensäure in der Gasentwickelungsflasche, welche 1 mg arseniger Säure entspricht, ist das entweichende Gas so reich an Arsenwasserstoffgas, dass auch bei sorgfältigster Regulirung des Gasstroms und bei starkem Glühen der Reductionsröhre ein Theil des Gases unzersetzt entweicht, so dass auf Porzellan Flecken entstehen. Wendet man eine Reductionsröhre mit zwei Verengerungen an, wie es Fig. 8 zeigt, und erhitzt man, unter Anwendung

Fig. 8.



von zwei Brennern oder Lampen, gleichzeitig den Theil der Röhre vor der zweiten Verengerung, so findet in dieser noch eine beträchtliche Ablagerung von Arsen als schöner Spiegel statt. Es ist deshalb begreiflich ganz zweckmässig, eine solche Röhre und zwei Brenner oder Lampen anzuwenden, weil man dann sicher jeden Verlust an Arsen vermeidet. Auch lässt sich dadurch der Verlust verhüten, welcher beim Anstauschen der Röhre

[1]) Will man eine grössere Stelle der Röhre — bei sehr subtilen Versuchen — erhitzen, so bediene man sich eines mehrfachen Brenners. Vorzüglich eignet sich eine Argand'sche Spirituslampe, weil sie eine sehr heisse und sehr breite Flamme liefert.

stattfindet. Man erhitzt dann nämlich, wenn man einen zweiten Spiegel bilden will, die Röhre vor der zweiten Verengerung zum Glühen, ehe man die Flamme, welche die Röhre vor der ersten Verengerung glühend erhält, mässigt oder auslöscht. Befindet sich in der Gasentwickelungsflasche eine, $^1/_{10}$ mg arseniger Säure entsprechende Menge von Arsensäure, so findet nur in der ersten Verengerung der Reductionsröhre die Ablagerung von Arsen statt, nicht gleichzeitig in der zweiten, wenn die Gasentwickelung sehr schwach ist. Man hat, wie man sieht, alle Ursache, nicht zuviel der zu prüfenden Flüssigkeit auf einmal in die Gasentwickelungsflasche zu giessen, wenn man nur eine Flamme benutzt.

Die Flamme des Brenners oder der Lampe erhitze die Röhre nicht zu nahe der Verengerung; sie bleibe etwa 1 cm von dieser entfernt, so dass sich der Spiegel in der Wölbung der Röhre ablagern kann. Entsteht in dieser kein Spiegel, so rückt man nachträglich die Flamme der Verengerung näher.

Das Hervorbringen von Flecken auf Porzellan hat keine Schwierigkeit, wenn die Menge des vorhandenen Arsenwasserstoffs beträchtlich ist, es erfordert aber grosse Umsicht, wenn geringere Mengen dieses Gases vorhanden sind. Die Ausströmöffnung darf nicht zu klein sein, verengert sich die Oeffnung während des Versuches zu sehr, was man an dem Steigen der Flüssigkeit in der Trichterröhre des Gasentwickelungsgefässes erkennt, so schneidet man ein kleines Stück des aufsteigenden Schenkels der Reductionsröhre mittelst einer scharfen platten Feile oder einer Scheere ab. Der Gasstrom muss gemässigt sein, das Gas darf nicht mit Kraft aus der Oeffnung hervordringen, die Flamme darf keine Spitze zeigen, darf aber auch nicht zu klein sein, und man muss das Porzellan, horizontal, ganz nahe vor die Oeffnung der Röhre halten.

Wie gesagt, ist es am besten, die Flecken auf der inneren Seite kleiner, ungebrauchter, oder doch ganz reiner und weisser Porzellanschälchen entstehen zu lassen, und zwar vertheilt man die Flecken auf verschiedene Schälchen, weil sich die spätere Prüfung der Flecken nicht in einem einzigen Schälchen ausführen lässt. Auch kleine Untertassen können genommen werden. Das Porzellan muss ächtes sein, es ist ganz unstatthaft Fayence mit Bleiglasur anzuwenden.

Die Schälchen müssen die gewöhnliche Zimmertemperatur haben; hält man sie zu kalt in die Flamme, so schlägt sich Wasser darauf nieder und das Arsen schwimmt als braune Haut auf dem Wassertropfen. Im Gegensatz hiervon darf man aber auch eine Stelle des Schälchens nicht zu lange in die Flamme halten; die Stelle erhitzt sich sonst so stark, dass eine Ablagerung von Arsen nicht mehr stattfinden kann, ja ein entstandener Arsenflecken kann dann wieder verschwinden.

Wie schon oben angedeutet, gehört es zu den Vorzügen unseres Apparats, dass man mittelst desselben verschiedenartige, das Vorhandensein von Arsen charakterisirende Reactionen erhalten kann. Vor Allem ist, wie gesagt, dahin zu trachten, eine Ablagerung, oder mehrere Ablagerungen,

von Metall in der Reductionsröhre zu bilden. Wird ein nicht zu schwacher Metallspiegel erhalten (siehe unten), so ist dem Wasserstoffgase so viel Arsenwasserstoffgas beigemengt, dass stets auch Flecken auf Porzellan entstehen, welche man dann immer gleichzeitig zu erhalten suchen muss. Erst schliesslich lässt man, um keine Spur von Arsen zu verlieren, um die letzten gewinnbaren Antheile Arsen aus dem Gasentwickelungsgefässe nachweisbar zu machen, das Gas durch die Silberlösung gehen und zwar anhaltend.

Nach Marsh's ursprünglichem Verfahren wurde nur die Bildung von Flecken auf Porzellan beabsichtigt; es war Berzelius, welcher die Abscheidung des Arsens aus dem Gase durch Erhitzen als weit zweckmässiger empfahl. In Rücksicht auf den Zweck, welcher nach dem ursprünglichen Verfahren von Marsh erreicht werden sollte, musste der Apparat von Marsh früher die Einrichtung haben, dass in demselben das Arsenwasserstoffgas mit möglichst wenig Wasserstoff gemengt erhalten wurde, was natürlich nicht der Fall ist bei unserem, Fig. 6 abgebildeten Apparate. Giebt man viel auf die Arsenflecken, so muss man das Gasentwickelungsgefäss möglichst klein nehmen, damit möglichst wenig Raum über der Flüssigkeit bleibe.

Will man aus Substanzen, welche an Arsen unzweifelhaft reich sind, Arsenflecken darstellen, z. B. aus Körnchen arseniger Säure, aus grünen Farben, Tapeten u. s. w., so reicht man mit einem sehr einfachen Apparate aus. Man kann dann nämlich ein Kochfläschchen anwenden, in dessen Mündung ein spitz ausgezogenes Glasröhrchen mittelst eines durchbohrten Korkes befestigt ist. Man giebt Zink und verdünnte Schwefelsäure in das Fläschchen, hierauf die Substanz (die arsenige Säure aufgelöst in ein wenig schwefelsäurehaltigem Wasser). Die Flamme des angezündeten Gases ist weiss und giebt auf Porzellanschälchen schöne Flecken. Der einfache Apparat kann durch Benutzung einer Kugelröhre, zur Condensation des Wasserdunstes, auch wohl durch eine Trockenröhre, noch verbessert werden.

Nur die Säuren des Arsens, oder die durch Schwefelsäure sauer gemachten Lösungen von arsenigsaurem und arsensaurem Kalium, Natrium, Calcium und ähnlicher Salze, so wie Chlorarsen können in dem Wasserstoffgasapparate zur Erzeugung von Arsenwasserstoffgas benutzt werden; weder metallisches Arsen noch Schwefelarsen darf man dazu benutzen; ersteres giebt keine Spur dieses Gases, letzteres nur sehr geringe Mengen desselben [1]). Aber auch bei jenen ist das Auftreten der gasförmigen Arsenverbindungen noch an das Nichtvorhandensein gewisser Substanzen geknüpft. Freies Chlor, Salpetersäure und ähnliche oxydirende Körper, so wie Quecksilbersalze und wahrscheinlich noch andere Metallsalze, verhindern es gänzlich. Aus diesem Grunde ist es am besten, die in die Gasent-

---

[1]) Man glaubte früher, dass Schwefelarsen durch Wasserstoff *in statu nascendi* nicht zersetzt werde. Vergl. Anmerkung Seite 104.

wiekelungsflasche zu bringende, auf Arsen zu prüfende Flüssigkeit genau so darzustellen, wie es oben angegeben, und man hat dann nur dafür zu sorgen, dass sie völlig frei sei von Salpetersäure. Ich sehe keinen Nutzen davon, die Arsensäure als arsensaures Ammon-Magnesium zu fällen, den Niederschlag auf einem Filter zu sammeln, in verdünnter Schwefelsäure zu lösen und die Lösung in das Gasentwiekelungsgefäss zu bringen. Salzsäure schadet der Entwickelung von Arsenwasserstoffgas nicht, aber da diese Säure leicht sich verflüchtigt, so ist es besser dieselbe auszuschliessen, auch giebt sie, nach Wackenroder, leicht Veranlassung zur Entstehung von Flecken, auch wenn kein Arsen vorhanden ist (Zinkflecken). Jedenfalls ist die Anwendung einer langen Schicht von Kaliumhydroxyd in der Trockenröhre bei der Prüfung salzsäurehaltiger Flüssigkeit ganz unerlässlich, um jede Spur von Chlorwasserstoff zurückzuhalten.

Die Empfindlichkeit des Verfahrens Berzelius-Marsh darf eine ausserordentliche genannt werden. J. Otto hat darüber und wie weit das ursprüngliche Verfahren von Marsh diesem naehsteht, Versuche anstellen lassen, mit dem Seite 112 abgebildeten Apparate, dessen Gasentwickelungsflasche, eine gewöhnliche Kochflasche von etwa 200 g Capacität, bei dem Versuche etwa bis zur Hälfte des Bauches mit Flüssigkeit gefüllt war. Die Lösung der arsenigen Säure, welche in den Apparat gebracht wurde, war durch Auflösen der Säure in natronhaltigem Wasser und Ansäuren dieser Lösung mit Schwefelsäure dargestellt. Die starke Lösung enthielt in 1 cbcm 1 mg arsenige Säure (1 g im Liter); die schwächere Lösung enthielt ein Zehntel dieser Menge ($^1/_{10}$ mg in 1 cbcm), die noch schwächere ein Hundertstel dieser Menge ($^1/_{100}$ mg in 1 cbcm).

1 mg arsenige Säure gab nicht allein in dem engeren Theile der Reductionsröhre, sondern auch in der Wölbung des weiteren Theils, einen starken Spiegel. Es war nicht möglich, zu vermeiden, dass während des Versuchs, also während die Röhre glühte, die Flamme des brennenden Gases die charakteristische Färbung zeigte und auf Porzellan kleine Arsenflecken gab. Bei Anwendung einer Röhre mit zwei Verengerungen entstand auch in der zweiten Verengerung noch ein starker Spiegel.

$^1/_{10}$ mg arseniger Säure gab einen dunkeln, langen Spiegel in der Verengerung der Röhre. Von dieser Menge konnten, wenn die Röhre nicht glühte, nur Andeutungen von Flecken auf Porzellan erhalten werden, während $^2/_{10}$ mg kleine Flecken gaben.

$^1/_{20}$ mg arseniger Säure gab einen, dem vorigen Spiegel ganz gleichen, nur halb so grossen Spiegel.

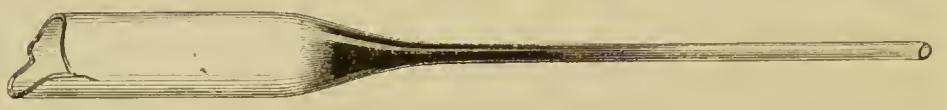
$^1/_{100}$ mg arseniger Säure gab einen, wenn man die Röhre auf weisses Papier legte, vollkommen deutlichen bräunlichen Anflug. Wurde die Gasentwickelungsflasche gegen eine, etwa zweimal grössere vertauscht, so gab diese Menge erst nach weit längerer Zeit (über eine Stunde) einen erkennbaren Anflug, der auch nicht die Stärke des vorigen erreichte.

Die Stärke der Reaction war in allen Fällen unverändert, wenn auch die arsenige Säure zuvor in Arsensäure verwandelt wurde.

Der Umstand, dass, bei Wiederholung der Versuche, die Reactionen für gleiche Mengen von arseniger Säure sich stets gleich stark zeigten, wird die nachstehenden Figuren rechtfertigen, welche eine Ansicht von der Stärke der Spiegel und des Anflugs zu geben versuchen.

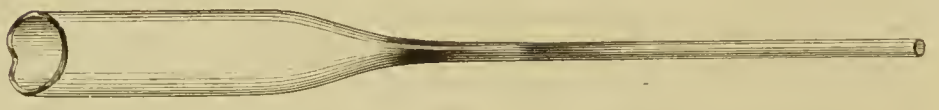
Bei Versuchen zur Ermittelung der Menge des Arsens, welche in der Reductionsröhre, als Spiegel, von einer gewissen Menge arseniger Säure resultirt, zeigte sich, dass hierauf die Menge der Flüssigkeit, welche auf einmal in die Gasentbindungsflasche eingegossen wird, von dem grössten Einflusse [1]) ist. Zwei, mit grosser Sorgfalt ausgeführte Versuche gaben, durch Wägen der Röhre vor und nach dem Versuche, von 10 mg arseniger Säure 7 mg Arsen, welche 9·2 mg der ersteren entsprechen. Die Reductionsröhre war zweimal verengert und wurde durch zwei Lampen erhitzt. Dauer des Versuchs $1^1/_2$ Stunden; es wurde auf

Fig. 9.



Spiegel von 1 mg arseniger Säure.

Fig. 10.

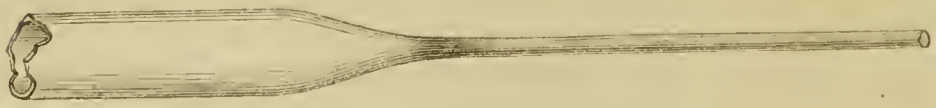


Spiegel von $^1/_{10}$ mg arseniger Säure.

Fig. 11.

Spiegel von $^1/_{20}$ mg arseniger Säure.

Fig. 12.



Anflug von $^1/_{100}$ mg arseniger Säure.

einmal nie mehr als 1 mg arseniger Säure eingegossen. Wurde die arsenhaltige Lösung in grösserer Menge eingegossen, der Versuch in

[1]) Dragendorff schiebt, beiläufig, den Verlust auf die Bildung von starrem Arsenwasserstoff.

kürzerer Zeit beendet, so verminderte sich die Menge des Arsens auf 5 mg, in einem Falle sogar auf 3·5 mg [1]).

Ursprünglich wurde von Marsh empfohlen, den mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure bereiteten Auszug der organischen, auf Arsen zu untersuchende Massen, wenn nöthig nach vorgenommener Concentration durch Eindampfen, in das Gasentbindungsgefäss zu geben. Aber abgesehen davon, dass dies nur geschehen kann, wenn ausschliesslich auf Arsen zu untersuchen ist, dass ferner beim Eindampfen des Auszugs sich Chlorarsen verflüchtigen kann und dass endlich in dem Auszuge Körper vorkommen können, welche das Auftreten von Arsenwasserstoffgas hindern, verursacht der Gehalt an organischen Substanzen in dem Auszuge meistens eine so starke Schaumbildung, dass ein Uebersteigen des Inhalts stattfindet und der Versuch unausführbar wird. Auf eine Beschwichtigung des Aufschäumens durch Aufgiessen von Oel oder Zusatz von Weingeist, wie es vorgeschlagen wurde, ist mit Sicherheit nicht zu rechnen. Ueberdies soll Wasserstoffgas, das sich aus Flüssigkeiten entwickelt, worin organische Substanzen enthalten sind, braune Flecken auf Porzellan geben können.

Später empfahl man zur Bildung von Arsenflecken und Arsenspiegeln die Flüssigkeit zu benutzen, welche durch Behandeln der Substanzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium erhalten wird, nämlich diese in

---

[1]) Es braucht wohl kaum auf die Bedeutung dieser Spiegel für die Ermittelung der Menge des Arsens in solchen Fällen, wo die Bestimmung desselben auf gewichtsanalytischem Wege nicht mehr möglich ist, hingewiesen zu werden. So konnte z. B. bei dem Seite 70 erwähnten Process Brandes-Krebs durch eine Vergleichung jener Spiegel mit den aus den Leichentheilen des Bäckermeisters Krebs dargestellten Spiegeln die Quantität des vorhandenen Arsens annähernd abgeschätzt werden. Es dürfte nicht uninteressant sein, hier beiläufig zu erwähnen, dass es bei diesem Processe Grote und mir auch gelungen ist, Arsen in dem Fussboden eines Zimmers unter Umständen nachzuweisen, welche die Möglichkeit des Nachweises *a priori* als im hohen Grade unwahrscheinlich erscheinen lassen mussten. Das Arsen war dem Fussboden durch erbrochene Massen des Krebs, welchem seine Ehefrau wiederholt wenige Tropfen einer sehr schwachen Lösung von arseniger Säure (Aufguss von Fliegenstein) beigebracht hatte, mitgetheilt worden. Obgleich nun in dem Erbrochenen nach Lage der Sache nur sehr geringe Mengen von Arsen enthalten gewesen sein konnten, der Kranke sich nicht häufig und stets in ein neben seinem Bette befindliches Speibecken erbrochen, ausserdem die Frau das Uebergespritzte sogleich sorgfältigst entfernt hatte und der Fussboden nach dem Tode des Krebs mehr als 40 Mal mit Seife gescheuert war, konnten wir doch noch Spuren des Giftes an den beiden Stellen, wo das Speibecken gestanden hatte, nachweisen. 50 g Holz durch Abhobeln der einen Stelle entnommen, lieferten einen Spiegel, welcher, nach seiner Stärke zu urtheilen, $^1/_{100}$ mg arseniger Säure entsprach. 40 g Holz von der zweiten Stelle gaben einen Spiegel, welcher beiläufig $^1/_{50}$ mg arseniger Säure entsprach. Auch in dem Sande und Schmutze einer Fuge, welche sich in unmittelbarer Nähe der einen Stelle befand, war eine Spur Arsen nachzuweisen. Das Holz sowie der Schmutz von anderen Stellen des Fussbodens, welche nicht mit den erbrochenen Massen in Berührung gekommen waren, enthielten keine nachweisbare Menge von Arsen.

das Gasentbindungsgefäss zu bringen. Auch hierbei darf, begreiflich, nur die Untersuchung auf Arsen gefordert sein, auch hier können Körper vorhanden sein, welche die Bildung von Arsenwasserstoffgas hemmen, und dass die grosse Menge von Salzsäure, welche sich in dieser Flüssigkeit befindet, sehr lästig und störend sein muss, ergiebt sich aus Früherem.

Ausser den angeführten Gründen, welche gegen die unmittelbare Verwendung des Säureauszugs aus den zu untersuchenden Substanzen, und der mittelst Salzsäure und chlorsaurem Kalium erhaltenen Flüssigkeit zur Bildung von Arsenspiegeln und Arsenflecken sprechen, rieth aber noch ein anderer Grund von deren Benutzung ab. Nicht lange nach dem Bekanntwerden des Verfahrens von Marsh machten nämlich Pfaff und Thompson, unabhängig von einander, die interessante Entdeckung, dass es auch ein dem Arsenwasserstoffgase entsprechendes Antimonwasserstoffgas giebt, welches sich unter denselben Umständen bildet, unter denen das Arsenwasserstoffgas auftritt, und welches ganz dieselben Erscheinungen beim Erhitzen, Verbrennen u. s. w. zeigt, wie das Arsenwasserstoffgas. Bringt man z. B. in die Gasentbindungsflasche unseres Apparats, zu dem Zink und der verdünnten Schwefelsäure, Antimonoxyd, Antimonchlorid oder Brechweinstein, so entweicht neben dem Wasserstoffgase auch Antimonwasserstoffgas; die Flamme des brennenden Gases erscheint weiss, setzt an hineingehaltenes Porzellan Flecken von metallischem Antimon ab, in der erhitzten Röhre entsteht ein Spiegel von Antimonmetall, und lässt man das Gas in eine Lösung von salpetersaurem Silber treten, so bringt es darin einen schwarzen Niederschlag hervor. Alles wie beim Arsen!

Nach dieser Entdeckung von Pfaff und Thompson erschien natürlich das Verfahren von Marsh (u. Berzelius-Marsh) in hohem Grade trügerisch, besonders in Berücksichtigung, dass bei einer gemuthmaassten Vergiftung, Brechweinstein als Brechmittel gegeben zu werden pflegt. Sollte daher das Verfahren nicht ganz verworfen werden, so mussten Mittel gefunden werden, die nach demselben erhaltenen Reactionen mit Sicherheit als Arsenreactionen zu erkennen, oder es musste ein Weg gefunden werden, das Antimon auszuschliessen. In der That wurden nun unterscheidende Kennzeichen der Arsenspiegel und Arsenflecken und der Antimonspiegel und Antimonflecken viele und so sichere gefunden, dass eine Verwechselung des Antimons mit Arsen nicht mehr denkbar war. Sie sind überflüssig geworden, durch den von Meyer ermittelten Weg, das Antimon als antimonsaures Natrium vollständig zu beseitigen (S. 109). Er ist eine der wichtigsten Errungenschaften der gerichtlichen Chemie; er kann unter allen Umständen betreten werden, es ist kein Grund vorhanden, ihn nicht einzuschlagen, es ist stets möglich und stets zweckmässig, eine von Antimon freie Flüssigkeit in das Gasentwickelungsgefäss zu bringen; eine Verwechselung der Spiegel und Flecken des Arsens mit den Spiegeln und Flecken des Antimons kann daher bei der Untersuchung auf Arsen nicht mehr vorkommen. Bei einem, im Laboratorio meines Vaters von Kubel angestellten Versuche, wo Schwefelantimon nach dem Verfahren

von Meyer behandelt und die vom antimonsauren Natrium abfiltrirte Flüssigkeit, nach dem Eindampfen mit Schwefelsäure, in die Gasentwickelungsflasche des Apparats gebracht wurde, zeigte sich kein Anflug von Antimon in der Reductionsröhre [1]).

Wenn man nun aber auch auf Ausschliessung des Antimons hingearbeitet hat, immer wird man die Reactionen, welche durch das Verfahren Berzelius-Marsh erhalten worden sind, als Arsenreactionen zu constatiren haben, und der Richter fordert diese Constatirung. Dass in dem Folgenden, dem charakteristischen Verhalten des Arsenspiegels und der Arsenflecken, die charakteristischen, unterscheidenden Eigenschaften und das charakteristische, unterscheidende Verhalten des Antimonspiegels und der Antimonflecken hinzugefügt sind, ohngeachtet gesagt wurde, es könne bei der Untersuchung auf Arsen eine Verwechselung der Spiegel und Flecken dieses Metalls mit den Spiegeln und Flecken des Antimons nicht mehr vorkommen, weil man das Antimon ausschliesse, hat darin seinen Grund, dass man bei einer Vergiftung mit Antimonpräparaten, wenn Antimon gefunden ist, Antimonspiegel und Antimonflecken erzeugen kann, um das Vorhandensein dieses Metalls zu constatiren (siehe Nachweisung des Antimons).

Der in der Glasröhre entstandene Arsenspiegel ist starkglänzend, schwarzbraun oder braunschwarz, und gegen ein Stück weisses Papier gehalten, wo er nicht zu dick, vollkommen durchscheinend braun. — Der Antimonspiegel ist zunächst der erhitzten Stelle, wo er theilweis zu Kügelchen schmilzt, fast silberweiss, entfernter von der Flamme fast schwarz, und er bildet in den dünnsten Lagen keinen zusammenhängenden glänzenden, braun durchscheinenden Ueberzug in der Röhre, sondern es erscheint die Röhre dadurch nur wie durch einen braunschwarzen Staub getrübt.

Da das Antimonwasserstoffgas bei niederer Temperatur zersetzt wird als das Arsenwasserstoffgas, so bildet das antimonwasserstoffhaltige Wasserstoffgas beim Durchgange durch die erhitzte Röhre nicht allein hinter der erhitzten Stelle, sondern auch vor derselben einen Metallspiegel, wenn die Menge des Antimonwasserstoffgases nicht sehr gering ist.

Der Arsenspiegel lässt sich durch gelindes Erhitzen in dem Wasserstoffgasstrome äusserst leicht forttreiben und es entweicht dabei viel Arsen mit dem Gase, so dass dasselbe unangezündet den charakteristischen Arsengeruch im hohen Grade verbreitet. Wird das Gas angezündet, so färbt sich, bei der Verflüchtigung des Arsens, die Flamme sofort bläulichweiss und es entstehen starke Flecken auf in dieselbe gehaltenem Porzellan. — Der Antimonspiegel erfordert zur Verflüchtigung eine weit höhere Temperatur und man erhält während der Verflüchtigung nur bei sehr lebhafter Gasentwickelung Antimonflecken auf Porzellan, weil nur dann

[1]) Berzelius hatte früher schon empfohlen, das rohe Schwefelarsen, behufs der Zerstörung der organischen Substanzen, mit Salpetersäure-Salz zu schmelzen, aber er liess Salpeter nehmen, weil damals die Unlöslichkeit des antimonsauren Natriums noch nicht bekannt war.

nicht alles Antimon in der Röhre abgelagert wird. Das unangezündet entweichende Gas ist völlig geruchlos. Vor der Verflüchtigung ändert der Antimonspiegel an der erhitzten Stelle sein Aeusseres; er schmilzt nämlich zu kleinen glänzenden, wenigstens mit der Loupe erkennbaren Kügelchen (Wöhler), was bei dem Arsenspiegel nicht der Fall ist.

Die Flecken, welche das arsenwasserstoffgashaltige Wasserstoffgas bei der unvollständigen Verbrennung auf Porzellan hervorgebracht hat, die Arsenflecken, sind glänzend schwarzbraun, an dünnen Stellen braun oder schön hellbraun durchscheinend. Nur bei sehr bedeutendem Gehalte des Gases an Arsenwasserstoffgas gleichen sie den Antimonflecken. — Die Antimonflecken erscheinen, wenn sie nicht zu dünn sind, sammetschwarz, nicht glänzend, und zeigen in der Mitte meistens einen weissen Anflug; sind sie sehr dünn, so haben sie Glanz, aber die Farbe ist auch dann nicht braun, sondern eisenschwarz oder dunkel graphitfarben, und nur an dem äussersten Saume lässt sich bräunlichgraue Färbung erkennen.

Die Arsenflecken werden beim Betupfen mit einer Auflösung von unterchlorigsaurem Natrium sogleich aufgelöst, — auf die Antimonflecken wirkt die Lösung nicht. Ein äusserst treffliches Unterscheidungsmittel, auf welches zuerst Bischoff aufmerksam gemacht hat. Die Lösung des unterchlorigsauren Natriums darf kein freies Chlor enthalten, sie darf nicht nach Chlor riechen, nur nach unterchloriger Säure [1]). Ein Tropfen der Lösung wird mittelst eines Glasstabes neben einen Flecken gebracht, dann lässt man den Tropfen über den Flecken fliessen. Sollten beide Metalle vorhanden sein, so nimmt das Arsen, als das flüchtigere Metall, den äussersten Saum des Fleckens ein und es verschwindet dann dieser äussere braunschwarze Theil. Befindet sich bei dem Arsen eine geringe Menge Antimon, so wird der Flecken vollständig gelöst (Waekenroder [2]).

Bringt man, mittelst eines Glasstabes, auf einen Arsenflecken einen Tropfen Schwefelammonium und erwärmt man die Stelle des Schälchens, auf welcher sich der Flecken befindet, über einer kleinen Flamme, so löst sich derselbe vollständig auf. Lässt man dann den Tropfen eintrocknen, was durch Blasen auf die erwärmte Stelle befördert wird, so bleibt ein rein gelber Rückstand von Schwefelarsen. — Verfährt man auf gleiche Weise mit einem Antimonflecken, so wird ein orangerother Rückstand von Schwefelantimon erhalten. Ebenfalls ein charakteristisches Unterscheidungszeichen, welches von H. Rose aufgefunden ist. — Betupft man das Schwefelarsen mit einem Tropfen Salzsäure, so löst es sich nicht, während Schwefelantimon sehr leicht

---

[1]) Man bereitet sie durch Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von kohlensaurem Natrium, oder man giebt zu concentrirtem Chlorwasser eine Lösung von kohlensaurem Natrium, oder man fällt einen klaren, wässerigen Auszug aus Chlorkalk mittelst einer Lösung von Soda und filtrirt von dem abgeschiedenen kohlensauren Calcium ab. — [2]) Pharm. Centralbl. 1852, S. 406.

gelöst wird. — Eine Lösung von kohlensaurem Ammon löst, umgekehrt, das Schwefelarsen, wirkt nicht auf das Schwefelantimon.

Betupft man einen Arsenflecken mit Salpetersäure von 1·26 bis 1·30 specif. Gewicht, so entsteht eine Lösung von arseniger Säure. In dieser bringt eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silber [1]) oder eine Lösung von salpetersaurem Silber, nach vorsichtigem Neutralisiren mit Ammoniak, den charakteristischen gelben Niederschlag von arsenigsaurem Silber hervor. — Ein Antimonfleeken verschwindet beim Betupfen mit der Salpetersäure ebenfalls, es entsteht eine Lösung oder eine von Antimonoxyd weisslich trübe Flüssigkeit, in welcher Silberlösung keine Reaction hervorbringt. — Der Versuch erfordert eine feine Hand. Die Salpetersäure wird mittelst eines dünnen Glasstabes auf einen möglichst starken Flecken gebracht und darauf ausgebreitet. Sollte nach einigen Minuten der Flecken nicht verschwunden sein, so setzt man noch ein wenig Säure zu. Gelindes Erwärmen des Schälchens, unter der Stelle, auf welcher sich der Flecken befindet, über einer kleinen Flamme, beschleunigt das Verschwinden. Sind dunkle Theilchen nicht mehr vorhanden, so setzt man vorsichtig, auf gleiche Weise wie die Salpetersäure, einen kleinen Tropfen der Silberlösung hinzu. War der Flecken ein Arsenflecken, so entsteht der gelbe Niederschlag entweder sogleich, oder nach dem Zugeben einer Spur von Ammoniak. Man bringt hierzu die verdünnte Ammoniakflüssigkeit mit dem Glasstäbchen an den Rand des Tropfens und lässt sie in diesen fliessen. Der gelbe Niederschlag kommt an der Berührungsstelle der Flüssigkeiten zum Vorschein und es lässt sich mit dem Glasstäbchen soviel in den Tropfen einrühren, als eben nöthig ist. Noch besser ist es, einen in Ammoniakflüssigkeit getauchten Glasstab über den Tropfen zu halten, so dass nur der Dunst der Ammoniakflüssigkeit auf den Tropfen wirkt. — Erwärmt man, wie angegeben, das Schälchen unterhalb der Stelle, wo der Flecken durch Salpetersäure zum Verschwinden gebracht ist, und bläst man auf die Stelle, so verdampft die Säure ohne zu kochen und es bleibt ein weisser Anflug zurück, mag der Flecken ein Arsenflecken oder ein Antimonflecken sein. Im ersten Falle ist der Anflug arsenige Säure, resp. Arsensäure; bringt man einen Tropfen salpetersauren Silber-Ammoniaks auf die Stelle, so entsteht der bekannte gelbe oder braunrothe Niederschlag. Im anderen Falle ist der Anflug Antimonoxyd; ein Tropfen salpetersaures Silber-Ammoniak erzeugt auf der noch warmen Stelle einen dunkelschwarzen Flecken von Silberoxydul. Das Antimonoxyd oxydirt sich nämlich höher auf Kosten des Sauerstoffs des Silbersalzes (Bunsen, welcher Salpetersäure von 1·42 nehmen lässt). — Wird auf die Stelle des Schälchens, wo ein Arsenfleeken durch Salpetersäure bei nicht hoher Temperatur

[1]) Eine Lösung von salpetersaurem Silber, zu welcher man genau soviel (nicht mehr!) Ammoniakflüssigkeit gegeben hat, als zum Verschwinden des entstandenen Niederschlags erforderlich ist.

oxydirt worden ist, ein Tropfen gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser gebracht, so entsteht eine citrongelbe Fällung von Schwefelarsen, während, wenn der Fleeken ein Antimonfleeken war, eine orangefarbene Fällung von Schwefelantimon auftritt.

Haben sieh durch die vorstehenden Versuche die Fleeken auf dem Porzellanschälchen als Arsenflecken zu erkennen gegeben, so sind begreiflich auch die Spiegel in den Reductionsröhren unzweifelhaft Arsenspiegel. Ohngeachtet dieser Gewissheit muss doch mindestens ein einziger, aber höchst wichtiger Versuch mit einem Spiegel angestellt werden. Es giebt nämlich für Arsen kaum etwas, was mehr charakteristiseh wäre, als der Geruch, den dasselbe beim Verflüchtigen in der Luft verbreitet; diesen Geruch auftreten zu lassen, dazu eignet sich am besten ein Spiegel in dem engeren Theile der Reductionsröhre. Man ritzt die Reductionsröhre hinter der Stelle, wo sich der Spiegel befindet, also in dem ausgezogenen Theile, vorsichtig mit einer flachen, scharfen Feile, oder mit einem Diamante, und bricht sie vorsichtig durch. Dann bringt man die äusserste offene Spitze des Endes der Röhre, wo der Spiegel liegt, in eine sehr kleine Flamme einer einfachen Spirituslampe. Die Flamme färbt sieh einen Augenblick bläulichweiss und man nimmt den charakteristischen, knoblauchartigen Geruch deutlich wahr, wenn man die erhitzte Stelle der Röhre rasch unter die Nase bringt. Stellt man den Versueh vorsichtig an, so geht bei demselben nur ein kleiner Theil des Spiegels verloren. Es ist dies, wie man sieht, derselbe Versuch, weleher mit dem aus einem Körnchen weissen Arseniks erhaltenen Spiegel angestellt wird (Seite 95).

Sind keine Flecken auf Porzellan erhalten worden, war es nur möglich in zwei Reductionsröhren, oder in einer zweimal verengerten Reductionsröhre kleine Spiegel zu erhalten, oder hat man gar nur Anflüge bekommen, so ist der vorstehend beschriebene Versuch von noch grösserer Bedeutung, denn es kann dann der einzige Versuch sein, durch welchen sieh die Ablagerung mit Sicherheit als Arsen erkennen lässt; er muss jedenfalls angestellt werden. In Rücksicht auf diesen Versuch habe ich schon oben Seite 116 gesagt, dass man bei dem Reductionsversuche, in unserem Apparate, wenn sich aneh nur sehr geringe Spuren von Arsen zeigten, doch suchen müsse, zwei Anflüge zu bekommen. Selbstverständlich darf man einen zweiten Anflug nicht eher bilden, als bis der erste Anflug hinreichend deutlich und eharakteristisch entstanden ist. Der leiseste Anflug giebt den Arsengeruch, wenn man mit Umsicht und Vorsicht verfährt. Ist nur ein einziger Anflug vorhanden, so theilt man denselben, indem man die Reductionsröhre nicht hinter dem Anfluge ritzt und abbricht, sondern an einer Stelle, auf welcher sieh Anflug befindet. Der eine, kleinere Theil kann dann zu dem Versuche dienen, der andere Theil zu den Acten kommen. Es ist möglich gewesen, von einem solehen Theile des Anflugs aus $^1/_{100}$ Milligramm arseniger Säure, den Arsengeruch noch deutlich wahrzunehmen. Auch beim Vorhandensein eines Spiegels

ist natürlich durch Theilung ein für den Versuch ausreichendes Stück leicht zu erhalten.

Sind die Spiegel hinreichend stark genug, so lassen sich damit auch mehrere von den Versuchen anstellen, welche zur Erkennung der Arsenflecken oben angeführt wurden, so z. B. die Prüfung mit salpetersaurem Silber oder salpetersaurem Silber-Ammoniak. Um die Lösung in Salpetersäure zu bewerkstelligen, bringt man einen Tropfen der Säure auf ein Porzellanschälchen, und hält die Reductionsröhre mit dem offenen engen Ende, wo sich der Spiegel befindet, in den Tropfen. Durch Capillarität wird meistens schon eine hinreichende Menge der Säure aufgesogen, wenn nicht, so hilft man saugend mit dem Munde nach. Der Spiegel löst sich, wenn die Säure hinreichend stark ist; durch vorsichtiges Einblasen lässt sich der Tropfen der Lösung auf das Porzellanschälchen bringen. Saugt man dann einen Tropfen Wasser auf, so kann die Röhre auch noch ausgespült werden. Die Prüfung mit Silberlösung wird nun so ausgeführt, wie es Seite 127 gelehrt worden.

Die Prüfung einer Salpetersäure-Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser ist wo möglich ebenfalls auszuführen, und sehr leicht lässt sich auch die Prüfung der Spiegel mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium bewerkstelligen; man saugt einen Tropfen davon in die Röhre (Seite 126).

Hat man Flecken auf Porzellan erhalten, hinreichend stark für alle wichtigen Versuche, und hat man die Versuche mit Erfolg angestellt, so steht dann begreiflich auch nichts entgegen, die Versuche mit den zugleich erhaltenen Spiegeln zu wiederholen.

Nach der Prüfung der Flecken und Spiegel wird nun zur Prüfung der Silberlösung geschritten, in welche man das aus unserem Apparate entweichende Gas geleitet hat, nachdem Flecken und Spiegel gebildet worden sind (Seite 116). Wie gesagt, bringen Arsenwasserstoffgas und Antimonwasserstoffgas, beide, in der Lösung von salpetersaurem Silber einen dunkeln Niederschlag hervor (Seite 124). So ähnlich hiernach auf den ersten Blick die Wirkung des Silbersalzes auf das Arsenwasserstoffgas und auf das Antimonwasserstoffgas zu sein scheint, so verschieden ist sie doch bei genauerer Betrachtung. Bei Einwirkung des Silbersalzes auf den Arsenwasserstoff wird sowohl der Wasserstoff desselben als auch das Arsen oxydirt, es scheidet sich deshalb metallisches Silber aus und die Flüssigkeit enthält arsenige Säure, neben dem Ueberschusse an Silbersalz und freier Salpetersäure. — Von dem Antimonwasserstoffgase wird beim Eintreten in die Silberlösung nur der Wasserstoff oxydirt, das Antimon scheidet sich neben dem reducirten Silber, oder in Verbindung mit diesem, als Antimonsilber aus, die abfiltrirte Flüssigkeit enthält auch nicht die geringste Spur von Antimon.

Ist daher in der Silberlösung ein dunkler Niederschlag entstanden, so filtrirt man diesen ab und giebt dann zu der klaren Flüssigkeit, mit der grössten Behutsamkeit, Ammoniakflüssigkeit. Entsteht ein gelber

Niederschlag (arsenigsaures Silber), so ist dadurch das Arsen unzweifelhaft nachgewiesen. Bei dem Zugeben der Ammoniakflüssigkeit lässt man am besten immer nur einen Tropfen derselben, auf einmal, vorsichtig auf die Oberfläche der zu prüfenden Flüssigkeit fallen, so dass zwei, durch ihr specifisches Gewicht verschiedene Flüssigkeiten entstehen, eine obere ammoniakalische, eine untere saure. An der Berührungslinie der beiden Schichten zeigt sich dann zuerst die Ausscheidung des gelben Niederschlags, und durch vorsichtiges und allmäliges Vermengen der oberen Schicht mit der unteren, kann man leicht so viel Ammoniak zu der letzteren bringen, dass der entstehende Niederschlag permanent bleibt. — Hat man so den gelben Niederschlag von arsenigsaurem Silber bekommen, so kann man das Silber aus der Flüssigkeit durch Salzsäure fortschaffen, das Arsen mittelst Schwefelwasserstoff als Schwefelarsen fällen, dies auf einem Filter sammeln, in Ammoniak lösen, die Lösung verdampfen, und das Schwefelarsen zu Reductions-Versuchen verwenden. Auch andere Versuche können natürlich mit dieser Flüssigkeit angestellt werden.

Ist in der, von dem dunklen Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit, kein Arsen gefunden worden, muss der Niederschlag also durch Antimonwasserstoff hervorgebracht sein, so lässt sich in demselben das Antimon sehr leicht nachweisen. Er giebt nämlich das Antimon sehr leicht an eine siedende Lösung von Weinsäure ab und in dieser Lösung entsteht durch Schwefelwasserstoffwasser (starkes) ein orangefarbener Niederschlag (Hofmann).

Es ist sehr überflüssig zu sagen, dass das früher so wichtige abweichende Verhalten der Silberlösung gegen Arsenwasserstoffgas und Antimonwasserstoffgas, jetzt ebenfalls die Bedeutung verloren hat. Man betrachte deshalb das Einleiten des Gases in die Silberlösung nur als Nebensache, denke nicht eher daran, dies zu thun, als bis man Spiegel und Flecken hinreichend erhalten. Dass eine Goldchloridlösung noch Vorzüge vor der Silbersalzlösung habe, wie Lassaigne behauptet, glaube ich nicht; ich habe gesehen, dass eine saure Goldlösung durch ein Gas nicht mehr getrübt wurde, welches eine Silberlösung noch deutlich dunkel färbte. Jedenfalls wird also die Goldlösung völlig neutral sein müssen.

Durch die, im Vorstehenden ausführlich beschriebenen Versuche zur Erkennung des Arsens, wird es unzweifelhaft erwiesen, ob Flecken und Spiegel von Arsen herrühren, ob überhaupt Arsen in der untersuchten Substanz vorhanden war, und wird namentlich auch eine Verwechselung von Arsen mit Antimon unmöglich. Alle die übrigen, in grosser Zahl vorgeschlagenen prüfenden Versuche haben keinen Vorzug vor diesen; einige stehen diesen sogar nach, weil sie weniger untrügerisch sind. Die folgenden mögen hier eine Stelle finden.

Legt man ein Stück mit Wasser benetzten Phosphor in ein Porzellanschälchen und deckt man über dasselbe das Porzellanschälchen, auf welchem man Flecken hat entstehen lassen, so verschwinden die Flecken, wenn sie Arsenflecken sind, sehr bald, aber nur äusserst langsam,

wenn sie Antimonflecken sind (Cottereau). Durch das von dem Phosphor erzeugte Ozon wird nämlich das Arsen sehr rasch, das Antimon sehr langsam oxydirt (Schönbein). Die Stellen, auf denen sich die Arsenflecken befanden, röthen dann feuchtes Lackmuspapier stark, die Stellen, auf denen die Antimonflecken sich befanden, röthen dies Papier nicht (Schönbein).

Bringt man einige Körnchen Jod in ein Porzellanschälchen und deckt man über dasselbe ein Porzellanschälchen mit Metallflecken, so färben sich die Arsenflecken blassgelbbraun und dann in wenigen Minuten an der Luft gelbbraun. Diese Färbung verschwindet durch das Aussetzen an die Luft, rascher beim Anhauchen. — Antimonflecken färben sich unter gleichen Umständen carmeliterbraun, die Farbe geht jedoch bei Zutritt der Luft ins Orange über und ist beständig. — Bringt man, nachdem die gelben Flecken des Arsens durch Anhauchen verschwunden sind, starkes Schwefelwasserstoffwasser auf die Stelle, so kommen von neuem gelbe Flecken zum Vorschein, die auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit sogleich verschwinden. Die Flecken von Antimonjodid, welche, wie gesagt, an der Luft nicht verschwinden, werden durch Schwefelwasserstoff in Schwefelantimon umgewandelt und widerstehen dann lange Zeit der Einwirkung von verdünnter Ammoniakflüssigkeit (Lassaigne).

Wenn man das Porzellanschälchen mit den Metallflecken über ein anderes Schälchen deckt, worin sich ein Tropfen Brom befindet, so nehmen die Arsenflecken in kurzer Zeit eine schön citrongelbe Farbe an (verschwinden J. O.), die Antimonflecken in noch kürzerer Zeit eine orangerothe Farbe. Beide Flecken werden an der Luft farblos und man kann mit Schwefelwasserstoff, wie es eben beschrieben, darauf reagiren (Slater).

Eine concentrirte Lösung von jodsaurem Kali färbt Arsenflecken zimmetfarben und löst sie gleich darauf, Antimonflecken werden binnen 3 bis 4 Stunden nicht angegriffen. — Chlorsaures Kalium löst Arsenflecken nach und nach, Antimonflecken nicht. — Nitroprussidkalium löst, umgekehrt, die Antimonflecken, nicht die Arsenflecken (Slater).

Hat man noch einen Spiegel zur Verfügung, so kann damit der folgende Versuch angestellt werden. Man setzt die Reductionsröhre, in welcher sich der Metallspiegel befindet, mit einem Apparate in Verbindung, der trocknes Schwefelwasserstoffgas liefert, und lässt durch die Röhre einen so schwachen Strom des Gases gehen, dass dasselbe, beim Ausströmen angezündet, eben noch fortbrennt, indem man den Metallspiegel mit einer einfachen Weingeistlampe gegen die Richtung des Gasstroms erhitzt. Es entsteht gelbes Schwefelarson, wenn der Metallspiegel Arsen ist, orangefarbenes oder schwarzes Schwefelantimon, wenn derselbe Antimon ist (Pettenkofer, Fresenius).

Befestigt man nun die Röhre an einem Apparate, welcher trocknes

Chlorwasserstoffsäuregas liefert (man hat nur nöthig, etwas Kochsalz in einen grossen Ueberschuss von Schwefelsäure zu bringen und gelinde zu erwärmen), und lässt man das Gas die Röhre durchstreichen, ohne dass man dieselbe erwärmt, so verschwindet das Schwefelantimon vollständig, indem Chlorantimon entsteht, das in dem Chlorwasserstoffgasstrome ausserordentlich flüchtig ist. Leitet man das entweichende Gas in etwas Wasser, so lässt sich dann in diesem die Gegenwart des Antimons durch Schwefelwasserstoff leicht nachweisen. — Das Schwefelarsen bleibt in dem Gasstrome völlig unverändert, da Chlorwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur ohne alle Wirkung auf dasselbe ist. Durch Aufziehen von etwas Ammoniakflüssigkeit in die Röhre kann man es behuf weiterer Untersuchungen leicht in Auflösung bringen (Fresenius).

Ich wende mich nun zu dem Reductionsverfahren von Fresenius und Babo. Dasselbe gründet sich darauf, dass sowohl aus Schwefelarsen, als aus arsensaurem Natrium, Arsen reducirt wird, wenn man dieselben mit einem Gemenge aus Cyankalium und kohlensaurem Natrium schmilzt, und dass man das Arsen als spiegelglänzendes Sublimat erhält[1]). Bei der Reduction des Schwefelarsens bildet sich Rhodankalium (Sulfocyankalium, sulfocyansaures Kalium); bei der Reduction des Arsensäure-Salzes entsteht aus dem Cyankalium cyansaures Kalium.

Man erhitzt die Flüssigkeit, welche bei Anwendung des Reductionsverfahrens von Berzelius-Marsh in den Gasentwickelungs-Apparat gebracht wird, also die Flüssigkeit β, mit concentrirter wässeriger schwefliger Säure, um die vorhandene Arsensäure zu arseniger Säure zu desoxydiren (Seite 106), verjagt die überschüssige schweflige Säure vollständig und leitet dann in die Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas. Es fällt gelbes Schwefelarsen (Tersulfid: As_2S_3) nieder, natürlich frei von anderen Schwefelmetallen und auch frei von organischen Substanzen. Man sammelt es auf einem kleinen Filter, wäscht es aus, löst es noch feucht, auf dem Filter, durch Aufgiessen von Ammoniakflüssigkeit, lässt die Lösung in ein Porzellanschälchen fliessen und verdampft sie zur Trockne, wo das Schwefelarsen zurückbleibt. Man braucht nur das Schälchen tarirt zu haben, um mit Leichtigkeit das Gewicht des Schwefelarsens bestimmen zu können.

Man dampft hierauf über dem in dem Schälchen befindlichen Schwefelarsen concentrirte Salpetersäure ab, wenn nöthig wiederholt, entfernt jede Spur von Salpetersäure durch wiederholtes Befeuchten des Rückstandes mit Wasser und Eintrocknen, weicht dann den Rückstand

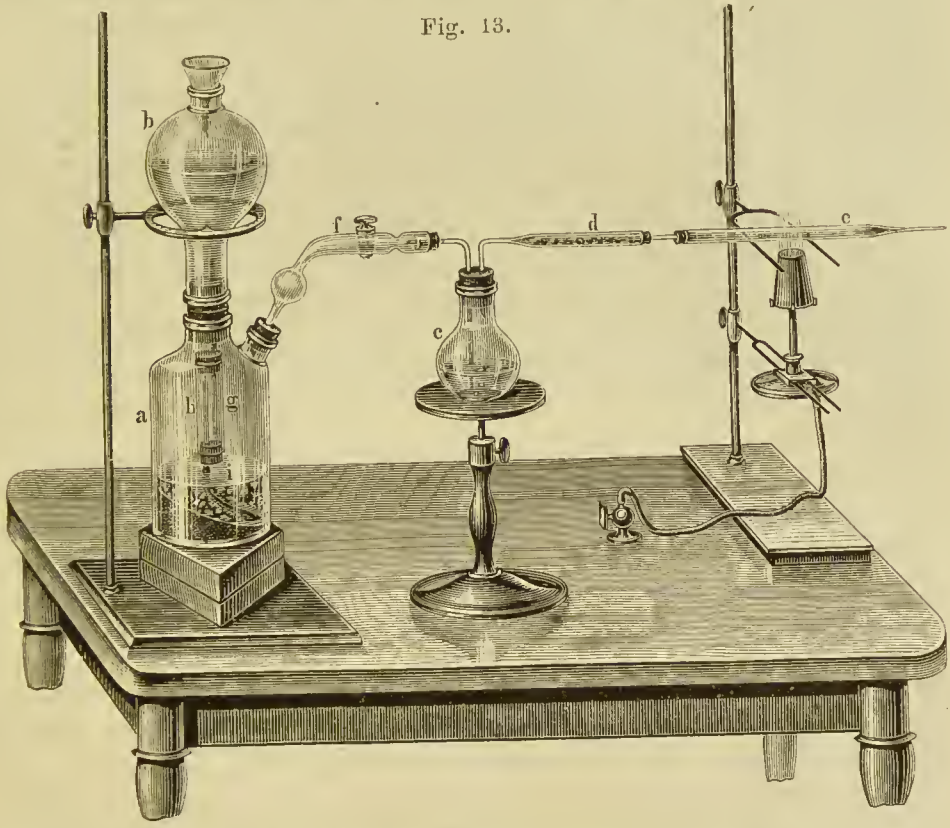
[1]) Es wird überhaupt das Arsen durch Cyankalium und kohlensaures Natrium aus allen Arsensäure-Salzen, auch allen Arsenigsäure-Salzen reducirt und es wird das Arsen als Sublimat erhalten, wenn aus den Salzen die Metalle entweder nicht zugleich reducirt werden, oder aber, wenn die Salze zu solchen Arsenmetallen reducirt werden, welche in der Hitze das Arsen vollständig oder theilweise entlassen. Für unseren Zweck ist dies ohne Belang.

mit einigen Tropfen Wasser auf, giebt soviel (nicht mehr) zerriebenes reines, trocknes (wasserfreies) kohlensaures Natrium hinzu, dass die Masse alkalisch ist, und trocknet diese im Schälchen, unter öfterem Umrühren, vollständig aus, indem man Sorge trägt, sie in die Mitte des Schälchens auf einen möglichst kleinen Raum zu bringen.

Diese Masse vermischt man nun mittelst eines Achatpistills oder eines glatten, abgerundeten dicken Glasstabes, mit dem mehrfachen Volumen eines fein zerriebenen, wohlgetrockneten Gemenges aus 3 Thln. wasserfreiem kohlensauren Natrium und 1 Theil Cyankalium.

Den Reductionsapparat zeigt Fig. 13. *a b* ist der bekannte von Fresenius construirte continuirliche und sich selbst regulirende Gasent-

Fig. 13.



wickelungsapparat, der auf demselben Princip beruht, wie der auf Seite 18 abgebildete Apparat [1]). Auf die Flasche *a*, welche reines Zink

Fig. 14.

[1]) Dass man sich statt des in Fig. 13 abgebildeten Gasentwickelungapparates auch eines anderen, z. B. des bekannten Kipp'schen Apparates oder des auf Seite 18 abgebildeten Apparates oder einer einfachen Gasentwickelungsflasche mit Trichterröhre und Ableitungsröhre bedienen kann, liegt auf der Hand.

auf einer schrägen Gypsschicht enthält, ist mittelst zweier durchbohrter Kautschukstopfen, besser noch, mittelst eines längeren nach beiden Enden hin sich verjüngenden Stopfens, der Kolben *b* fest aufgesetzt. Dieser Kolben steht mit der Flasche *a* durch die Glasröhre *g* in Verbindung, welche mit der Absperrung *h* versehen ist, deren Einrichtung sich aus der Zeichnung ergiebt. Die aus dem unteren Ende der Sperrvorrichtung heraustretende Glasröhre ist mit einem Kautschukschlauch *i* versehen, welcher bis in die konische Vertiefung des schrägen Gypsbodens der Entwickelungsflasche reicht. Giesst man in *b* reine (arsenfreie) verdünnte Schwefelsäure (1 : 4) ein, so gelangt diese bei geöffnetem Hahn *f* mit dem Zink in Berührung und es entwickelt sich Wasserstoffgas. Schliesst man den Hahn, so wird die Säure durch den Druck des Gases wieder nach *b* getrieben und die Entwickelung hört auf u. s. f. Durch den Hahn *f* gelangt das Gas zunächst in eine kleine mit einer Lösung von salpetersaurem Silber zur Hälfte gefüllte Kochflasche *c* [1]), dann in eine mit Stückchen von Chlorcalcium gefüllte Glasröhre *d* und endlich in die aus bleifreiem, schwer schmelzbarem Glase (Seite 113) bestehende Reductionsröhre *e*, welche in Fig. 14 in $^1/_2$ ihrer natürlichen Länge abgebildet ist. Diese wird mittelst eines passenden Korkes an die Chlorcalciumröhre angefügt. Die mit Silberlösung angefüllte Flasche hat den Zweck, jede Spur von Arsenwasserstoff (auch Schwefelwasserstoff) anzuzeigen und eventuell zurückzuhalten und gestattet zugleich die Controlle über die Stärke der Gasentwickelung. Die Chlorcalciumröhre dient zum Trocknen des Gases.

Bevor man zu dem Reductionsversuche schreitet, hat man sich davon zu überzeugen, dass weder in dem anzuwendenden Zink, noch in der Säure Arsen enthalten ist. Dieses geschieht in der Weise, dass man durch Oeffnen des Hahnes die Gasentwickelung in Gang setzt und, nachdem durch das Wasserstoffgas die Luft aus dem Apparate vollständig verdrängt ist, die Röhre an einer Stelle zum Glühen erhitzt. Wenn nach Verlauf einer Viertelstunde sich hinter der erhitzten Stelle kein Anflug zeigt und in der Silberlösung keine Fällung entsteht, so sind die Materialien als für den Versuch geeignet anzusehen.

Nachdem der Hahn geschlossen, die Reductionsröhre von *d* abgezogen und erkaltet ist, wird das obige pulverige, trockne Gemisch auf folgende Weise in dieselbe gebracht. Man schüttet das Gemisch auf einen schmalen, rinnenförmig gebogenen Streifen Kartenpapier, schiebt denselben in die Röhre, dreht dann die Röhre halb um ihre Axe und zieht das Papier mit der Vorsicht aus der Röhre, dass das Gemisch unberührt liegen bleibt. Es muss in die Mitte des cylindrischen Theils der Röhre zu liegen kommen. Sollte sich die Röhre bei dem Probeversuch

---

[1]) Nach dem Vorschlage von Mohr.

verbogen haben, so wird das Gemisch in eine neue Reductionsröhre, von derselben Beschaffenheit, wie die erste, gebracht.

Die so beschickte Röhre steckt man auf den (vorher passend ausgewählten) Kork der Röhre *d* des Apparats, öffnet den Hahn *f*, lässt einen mässigen Strom von Wasserstoff durchstreichen, trocknet, nachdem die Luft durch das Gas verdrängt ist, das Gemenge auf das Sorgfältigste aus und treibt jede Spur von Feuchtigkeit aus der Röhre heraus. Man erwärmt dazu die Röhre gelinde in ihrer ganzen Länge, indem man mit der Flamme einer einfachen Spirituslampe oder einer kleinen Gasflamme hin und her geht. Es ist namentlich zweckmässig, die Röhre vor dem Gemenge, nach dem Apparate zu, zu erwärmen; das Trocknen erfolgt dann in dem heissen Luftstrome.

Ist jeder Hauch von Wasser aus der Röhre verschwunden, so verlangsamt man durch Drehen des Hahnes den Gasstrom so, dass die einzelnen Gasblasen ungefähr in Zwischenräumen von einer Secunde durch die Silberlösung gehen, und erhitzt nun die Stelle, wo das Gemisch liegt, mittelst einer starken Gasflamme, so dass dies zum Schmelzen kommt. Das reducirte und verflüchtigte Arsen setzt sich nahe der Wölbung der Röhre, oder in der Wölbung, als glänzender Spiegel an, leicht aber entsteht auch ein Anflug vor dem Gemische. Das Wegtreiben des Arsens von einer Stelle zur andern muss mit äusserster Vorsicht geschehen, selbst wenn der Gasstrom höchst schwach ist, da es sonst immer einen Verlust an Arsen zur Folge hat.

Fresenius und Babo nehmen die Reduction nicht im Wasserstoffgase, sondern im Kohlensäurestrome vor. Es scheint mir jedoch, als ob sich das reducirte Arsen aus dem schweren Kohlensäuregase weit weniger leicht ablagere als aus dem leichten Wasserstoffgase und deshalb empfehle ich in diesem die Reduction auszuführen [1]). Selbst wenn der Kohlensäurestrom im Momente der Reduction des Arsens so mässig wie irgend möglich ist, entweicht aus der Reductionsröhre etwas Arsen und erfüllt die Luft mit Knoblauchgeruch, während in einem entsprechenden Wasserstoffstrome, kaum durch den Geruchssinn erkennbare Mengen von Arsen fortgeführt werden.

Wer es übrigens vorziehen sollte, im Kohlensäuregase zu reduciren, der kann sich dazu desselben Apparates bedienen. Die Kohlensäure wird aus grösseren Stücken von Marmor oder festem Kalkstein (nicht Kreide, welche keinen constanten Strom giebt) mittelst verdünnter, reiner Salzsäure entwickelt. Das Gas wird in der Flasche *c*, welche mit concentrirter reiner Schwefelsäure zur Hälfte angefüllt ist, gewaschen und getrocknet. Die Röhre *d* kann fortfallen.

Nach beendeter Reduction schneidet man die Röhre vor dem Spiegel ab, verstopft sie, versiegelt sie und giebt sie zu den Acten.

---

[1]) Auch Mohr reducirt im Wasserstoff.

Soll das Schwefelarsen unmittelbar, ohne es mit Salpetersäure oxydirt zu haben, zu dem Reductionsversuche verwandt werden, wie es ursprünglich vorgeschlagen wurde, so wird dasselbe mit etwa dem Zehnfachen des Gemenges aus 3 Thln. wasserfreien kohlensauren Natrium und 1 Thl. Cyankalium gemischt, und dann wird mit dem Gemische genau so verfahren, wie es eben beschrieben. Die unmittelbare Verwendung des Schwefelarsens ist indess nicht empfehlenswerth, ja man muss von derselben abrathen. Wie nämlich H. Rose gefunden hat, wird bei dem Schmelzen des Schwefelarsens: As_2S_3 mit Cyankalium, nicht alles Arsen im reducirten Zustande erhalten, sondern es entsteht zugleich ein Sulfosalz, auf welches das Cyankalium nicht einwirkt, und ist dem Schwefelarsen eine gewisse Menge Schwefel beigemengt, so findet gar keine Reduction statt. Das zur Reduction nach dem Verfahren von Fresenius und Babo bestimmte Schwefelarsen muss deshalb frei sein von beigemengtem Schwefel, darf z. B. nicht aus einer Lösung gefällt sein, welche das Arsen als Arsensäure enthält. Aus diesem Grunde hat man die Desoxydation der Arsensäure zu arseniger Säure durch schweflige Säure, vor der Fällung mit Schwefelwasserstoff, durchaus vorzunehmen. Auch Fresenius sagt, dass die Lösung des Rückstandes in der Reductionsröhre, nach dem Ansäuern durch Salzsäure, in der Regel mit Schwefelwasserstoff einen geringen gelben Niederschlag gebe.

Das Verfahren Fresenius-Babo datirt aus der Zeit, wo man das Antimon nicht zu beseitigen, wenigstens nicht mit aller Sicherheit vollständig zu beseitigen wusste. Zu jener Zeit war es als ein grosser Vorzug dieses Reductions-Verfahrens zu betrachten, dass nach demselben ein Antimonspiegel nicht erhalten wird, wenn auch die Reductionsmasse nicht frei ist von Antimonverbindungen. Allerdings wird das Antimon ebenfalls reducirt, aber das reducirte Metall verflüchtigt sich nicht und hält nicht das Arsen zurück. Auch die Gegenwart von Zinn schadet nicht. Sind Antimon und Zinn vorhanden, so finden sie sich in dem in Wasser unlöslichen Theile des Rückstandes aus der Reductionsröhre. Dieser Vorzug des Verfahrens hat jetzt die Bedeutung verloren, das Verfahren kann daher aufgegeben werden, da es, wie schon oben gesagt wurde, dem Verfahren Berzelius-Marsh an Empfindlichkeit nachsteht. Schneider, ein geübter Arbeiter, konnte aus einem Milligramme arseniger Säure keinen Spiegel erhalten und alle Praktikanten, die im hiesigen Laboratorium nach beiden Verfahren gearbeitet haben, gaben dem Verfahren Berzelius-Marsh bei weitem den Vorzug.

Die Reduction des Schwefelarsens und des oxydirten Schwefelarsens, der Arsensäure des arsensauren Natriums (Seite 132) durch Cyankalium, lässt sich recht gut und einfacher als in dem Apparate von Fresenius und Babo, in einer Glasröhre von der in Fig. 15 gezeichneten Gestalt bewerkstelligen.

Man bringt die völlig trockne Arsenverbindung, oder arsenhaltige Masse, in die Kugel und überschüttet sie darin mit dem ebenfalls völlig

Fig. 15.

trocknen, gepulverten Gemenge aus Cyankalium und kohlensaurem Natrium. Die Kugel darf davon nur etwa zur Hälfte angefüllt werden. Mit Hülfe von Fliesspapier, das man um eine Stricknadel gewickelt hat, wird nun zuvörderst der engere Theil der Röhre auf das Sorgfältigste von Staub befreit. Hierauf erhitzt man die Kugel erst nur so stark, dass jede Spur von Feuchtigkeit, die etwa noch vorhanden ist, entweicht und entfernt diese ebenfalls mit Hülfe der Nadel und Fliesspapier. Wenn der enge Theil der Röhre völlig trocken und blank erscheint und auch hinreichend wieder abgekühlt ist, steigert man die Temperatur der Kugel bis zum Schmelzen des Inhalts und erhält sie einige Zeit in dieser Temperatur. Das reducirte Arsen sublimirt auf und bildet in dem engeren Theile der Röhre einen Spiegel von ausgezeichneter Reinheit, wenn eben das Glas vollkommen gereinigt worden und vollkommen trocken war (Fig. 16). Ich empfehle, gegen das Ende der Operation, die Hitze

Fig. 16.

mit Hülfe des Löthrohrs oder, noch besser, des Glasbläsertisches oder des Gasgebläses zu verstärken, und kann versichern, dass man treffliche Arsenspiegel erhält. — Wenn man nicht Schwefelarsen zu dieser Reduction benutzen will, so kann man den von Salpetersäure völlig freien Rückstand im Porzellanschälchen (Seite 132) anstatt mit kohlensaurem Natrium mit Kalkwasser übersättigen, wodurch man beim Verdampfen ein pulverförmiges Calciumsalz erhält, das sich sehr leicht mit Cyankalium und Soda mischen lässt und aus welchem das Arsen eben so leicht und vollständig reducirt wird, wie aus arsensaurem Natron.

Man erkennt leicht, was Fresenius und v. Babo veranlasst hat, diese einfache Art und Weise der Reduction nicht zu empfehlen. Die Verdampfung des Arsens erfolgt bei derselben in atmosphärischer Luft; Spuren des Metalls können deshalb, in Folge von Oxydation, der Beobachtung entgehen. Daher die Anwendung des Apparates, in welchem die Verflüchtigung des Arsens in einem schwachen Strome Kohlensäuregas oder Wasserstoffgas vor sich geht. Mir scheint es aber, als ob beim Verflüchtigen des Arsens selbst in dem Wasserstoffgasstrome der Verlust grösser sei, als beim Verflüchtigen in der Glasröhre. Vielleicht lässt

sich der Verlust im letzteren Falle gänzlich vermeiden, wenn man dem Gemische eine kleine Menge kohlensauren Calciums zusetzt, welches beim Glühen Kohlensäure ausgiebt.

Für den Reductionsversuch in dem Glasröhrchen kann eine geeignete Arsenverbindung auch unmittelbar aus der Flüssigkeit β erhalten werden und man mag diese Verbindung darstellen, im Fall von der Flüssigkeit noch übrig ist, nachdem durch das Verfahren Berzelius-Marsh Arsen gefunden wurde. Man neutralisirt die Flüssigkeit mit Natronlauge, macht sie durch Ammoniakflüssigkeit stark ammoniakalisch und setzt hierauf Magnesiaflüssigkeit zu (Seite 15 Anmerkung 3). Es scheidet sich, eventuell bei längerem Stehen, arsensaures Ammon-Magnesium körnig krystallinisch aus. Dasselbe im Porzellantiegel vorsichtig, allmälig erhitzt, bis zur Entfernung des Ammoniaks und Wassers, hinterlässt arsensaures Magnesium, welches mit Cyankalium geschmolzen einen ausgezeichneten Arsenspiegel liefert.

Der Niederschlag von arsensaurem Ammon-Magnesium wird nicht auf einem Filter gesammelt; man lässt ihn in einem spitz zugehenden Glase entstehen, sich ablagern, saugt die Flüssigkeit mit einer Pipette ab und wäscht ihn mit ammoniakalischem Wasser in dem Glase aus. Die an der Glaswand haftenden Theilchen werden mit einem Federbarte abgerieben und zum Niedersinken gebracht. Schliesslich wird die trübe Flüssigkeit in den Tiegel gebracht, eingetrocknet, der Rückstand erhitzt. Die kleinste Menge Niederschlag lässt sich so sammeln und frei von organischer Substanz (Papierfasern) erhalten.

Nachweisung von Antimon und Zinn. — Die beiden Metalle sind, wie wir wissen, in dem Rückstande α zu suchen, dem Rückstande, welcher eventuell bleibt, wenn man nach Meyer's Verfahren den Rückstand B mit kohlensaurem und salpetersaurem Natrium schmilzt und die Schmelze mit Wasser behandelt (Seite 110 [1]). Er besteht eventuell aus antimonsaurem Natrium und Zinnoxyd und befindet sich auf einem kleinen Filter, da er durch ein solches von der arsenhaltigen, nämlich arsensaures Natrium enthaltenden, Lösung (β) getrennt wurde.

Das sorgfältig ausgewaschene Filter mit dem Rückstande wird getrocknet und in einem kleinen Porzellantiegel unter Zutritt der Luft allmälig so stark erhitzt, dass das Papier vollständig verbrennt. Das antimonsaure Natrium und Zinnoxyd bleiben, gemengt mit der Spur Asche des Filters, zurück. Man giebt dann Cyankalium in kleinen Stücken in den Tiegel und erhitzt ihn bis zum Schmelzen dieses Salzes und bis zum anfangenden Glühen. Es erfolgt resp. die Reduction des Antimons aus dem antimonsauren Natrium und des Zinns aus dem Zinnoxyd mit grosser Leichtigkeit. Die Schmelze färbt sich dabei dunkel, und wenn nicht zu

---

[1]) Man erinnere sich, dass der Rückstand α auch Spuren von Kupferoxyd enthalten kann (S. 110, Anm. 3).

kleine Mengen von Zinn vorhanden sind, werden grössere glänzende Metallkügelchen sichtbar [1]).

Nach dem Erkalten weicht man den Inhalt des Tiegels mit Wasser auf, das festsitzende Metall zuletzt mit einem spitzen Messer vorsichtig ablösend, und spült ihn in ein Schälchen, worin sich das Metall leicht und vollständig ablagert, abgewaschen, getrocknet, auch gewogen werden kann. Die abgehenden Flüssigkeiten vereinigt man, wie immer in solchen Fällen, in einem Glase, damit keine Spur des Metalles verloren geht.

Man übergiesst nun das Metall in dem Schälchen oder in einem Digerirfläschchen mit ein wenig Salzsäure und erwärmt. Ist es Zinn, so lösen sich die feinoren Partikelchen sogleich und man erhält eine Lösung (von Zinnchlorür), in welcher sich das Vorhandensein von Zinn mit grosser Sicherheit darthun lässt.

Man giesst einige Tropfen der Lösung in eine verdünnte Lösung von Quecksilberchlorid; es entsteht eine weisse Fällung (Quecksilberchlorür), welche sich auf vermehrten Zusatz der Zinnlösung grau färbt, in Folge der Reduction von Quecksilber. Die leiseste Spur von Zinn giebt sich auf diese Weise zu erkennen; selbst der graue Anflug, welcher nach dem Aufweichen der Schmelze fest am Tiegel haftet, kann so, nachdem er in ein Paar Tropfen Salzsäure gelöst worden, als Zinn erkannt werden. Dass bei sehr kleinen Mengen von Zinn nur die weisse Trübung entsteht, ist klar.

Eine neutrale Goldchloridlösung wird durch die Zinnlösung dunkel gefärbt durch Reduction von Gold (bei Weitem nicht so empfindlich wie die Quecksilberchloridlösung).

Giebt man ein Paar Tropfen der Lösung in ein Probirglas und fügt man Schwefelwasserstoffwasser hinzu, so entsteht ein brauner Niederschlag von Einfach-Schwefelzinn; erhitzt man aber die Lösung vor dem Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser mit ein Paar Tropfen Salpetersäure, um das Zinnchlorür in Zinnchlorid zu verwandeln, so erhält man dann auf Zusatz von starkem Schwefelwasserstoffwasser einen gelben Niederschlag von Zweifach-Schwefelzinn.

Dass die grösseren Zinnkügelchen, unter Wasser in der Achatreibschale gerieben, sich ausplätten lassen und glänzende Flittern geben, versteht sich von selbst.

Ist durch den negativen Erfolg der angegebenen Versuche die Abwesenheit von Zinn dargethan, so erwärmt man das Metall, das dann Antimon sein muss, in dem Schälchen mit Salzsäure, unter Hinzufügung von einigen Tropfen Salpetersäure. Es löst sich unter lebhafter Reaction zu einer Lösung von Antimonchlorür oder Antimonchlorid. [2])

---

[1]) Aus etwa vorhandenem Kupferoxyd wird das Kupfer als rothes Metall reducirt.

[2]) Ist Kupfer vorhanden, so wird dieses ebenfalls als Chlorid gelöst. Die Lösung ist dann grün. Für den Fall, dass Kupfer und Antimon vorliegen,

Man verjagt die überschüssige Salpetersäure in gelinder Wärme, und verdünnt den Rückstand mit Wasser. War die Menge des Metalls nicht zu gering, so zeigt sich eine weisse Trübung durch Ausscheidung von basischem Antimonchlorür (Algarothpulver) oder Metaantimonsäure. Salzsäure beseitigt diese Trübung und in der erhaltenen Lösung entsteht dann durch Schwefelwasserstoffwasser der charakteristische Niederschlag von orangefarbenem Schwefelantimon.

Es ist nicht erforderlich, noch mehr Versuche anzustellen. Dass man dergleichen anstellen kann, braucht wohl kaum gesagt zu werden. Man kann z. B. Antimonwasserstoffgas entwickeln, indem man von der Lösung in den Apparat von Berzelius-Marsh bringt[1]), um Antimonspiegel und Antimonflecken zu erzeugen. Wie diese zu prüfen, ist Seite 125 u. f. angegeben. Wird ein Tropfen der Lösung auf Platinblech gebracht und das Platin in dem Tropfen mit einem Zinkstäbchen berührt, so entsteht auf dem Platin ein brauner oder schwarzer Fleeken.

Das angegebene Verfahren zur Nachweisung von Zinn und Antimon führt so leicht und sicher zum Ziele, dass das folgende Verfahren nur zum Ueberflusse mitgetheilt werden mag.

Man löst α, auf dem Filter, noch feucht, in Salzsäure, indem man diese Säure, mässig verdünnt und erwärmt, auftröpfelt. Damit man nicht zu viel Säure verbrauche, giesse man das Abgelaufene auf das Filter zurück, wenn auf diesem noch ungelöstes vorhanden sein sollte. Die Lösung, mit dem Aussüsswasser, wird in einem Schälchen in gelinder Wärme eingedampft, um sie von dem grossen Uebersehusse an Salzsäure zu befreien.

In die eingedampfte, mit Wasser stark verdünnte Flüssigkeit legt man nun, in dem Schälchen, ein Stück von einem Stäbchen reinen Zinks. Antimon sowohl als Zinn werden dadurch metallisch abgeschieden, in der Form schwerer schwarzer Flocken, oder eines schwarzen Ueberzugs auf dem Zinke. Man spült oder schabt nach etwa 12 Stunden diesen Ueberzug ab, nimmt das Zink aus der Flüssigkeit, wäscht die schwarze Fällung durch Aufgiessen von Wasser ab und behandelt sie dann eben so wie das durch Reduction mit Cyankalium erhaltene Metall, nämlich man digerirt sie erst mit Salzsäure und was diese ungelöst lässt, mit Salpeter-

---

behandelt man die Metalle mit concentrirter Salpetersäure, verdampft den Ueberschuss derselben und nimmt den Rückstand in Wasser auf. Die Lösung enthält salpetersaures Kupfer. Das ungelöst Bleibende enthält das Antimon als Antimonoxyd resp. Antimonsäure. Es kann durch Behandlung mit Königswasser in eine Lösung von Antimonchlorid übergeführt werden.

[1]) Nur dürfen in der zum Trocknen des Wasserstoffgases dienenden Chlorcalciumröhre Kalistückchen nicht enthalten sein, weil, wie Dragendorff zuerst gezeigt hat, festes Aetzkali zersetzend auf Antimonwasserstoffgas einwirkt. Leitet man Antimonwasserstoffgas über Aetzkali, so überzieht sich dieses mit einer dunklen, metallglänzenden Schicht, welche wahrscheinlich aus einer Verbindung von Kalium und Antimon besteht.

salzsäure. Die Prüfung der Zinnlösung und Antimonlösung ist begreiflich auch wie oben mitgetheilt.

Untersuchung des Rückstandes A. — Dieser enthält, wie wir von Seite 107 wissen, die in Schwefelammonium unlöslichen Schwefelmetalle des Niederschlags N, also resp. Schwefelkupfer, Schwefelblei, Schwefelquecksilber. Für die weitere Untersuchung dieser Schwefelmetalle ist es sehr gut, sie nicht auf einem Filter zu haben und sie von den organischen Substanzen zu befreien, die auch ihnen meistens noch anhängen.

Ist man sicher, dass Schwefelquecksilber nicht vorhanden, so giebt man den Rückstand A, mit dem Filter, auf welchem er sich befindet, in einen Porzellantiegel und bewerkstelligt in diesem die vollständige Verbrennung des Papiers nach den Regeln der Kunst. Der Tiegel enthält dann die Umwandlungsproducte des Schwefelbleies oder Schwefelkupfers, frei von organischer Substanz, nur gemengt mit der Asche des Papiers, welche die weitere Untersuchung nicht beeinträchtigt (siehe unten).

Muss auf Schwefelquecksilber Rücksicht genommen werden, so bringt man den Rückstand, mit dem Filter, auf welchem er sich befindet, in ein Schälchen von passender Grösse, übergiesst ihn mit Salzsäure, erwärmt und setzt nach und nach chlorsaures Kalium hinzu, bis das Papier vollständig zerstört ist. Man nimmt also mit dem Rückstande dieselbe Operation vor, welche mit den auf Metallgifte zu untersuchenden Substanzen zuerst vorgenommen wird (Seite 98). Die Schwefelmetalle werden dabei mit Leichtigkeit oxydirt und ihre Metalle als Schwefelsäuresalze oder Chloride gelöst.

Ist der Zweck erreicht, so dampft man die Flüssigkeit stark ein, um sie von der überschüssigen Säure möglichst zu befreien, dann verdünnt man sie mit Wasser und fällt aus der Flüssigkeit die Metalle als Schwefelmetalle durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas. Hierbei kommt nun die Farbe und Beschaffenheit der Schwefelmetalle, welche Seite 105 angedeutet wurde, deutlicher zum Vorschein. Schwefelblei und Schwefelquecksilber sind rein schwarz, pulverig, sinken bald nieder; Schwefelkupfer ist schwarzbraun, hydratisch, lagert sich weniger leicht ab, wenn die Fällung kalt ausgeführt wird; die Flüssigkeit bleibt lange braun. Bei heisser Fällung wird das Schwefelkupfer dunkler und dichter; sie ist daher stets zu empfehlen.

Nach der vollständigen Fällung durch Schwefelwasserstoffgas lässt man absetzen, decantirt die Flüssigkeit und wäscht den Niederschlag durch wiederholtes Aufrühren in Wasser, Absetzenlassen und Decantiren aus. Spitz zugehende Champagnergläser, oder diesen ähnliche Gläser (grosse Probirgläser), sind für dies Auswaschen sehr geeignet. Schliesslich spült man den Niederschlag in ein Schälchen und trocknet ihn an einer warmen Stelle ein. Da eine Gewichtsbestimmung immer erwünscht ist, so tarire man das Schälchen vorher.

Bei Schwefelblei und Schwefelquecksilber gelingt das Sammeln des Niederschlags in angegebener Weise sehr leicht. Das flockige Schwefelkupfer lagert sich nicht fest ab, beim Abgiessen gehen leicht einzelne Flocken desselben weg, aber mit Geduld gelingt es auch bei diesem, das Auswaschen durch Decantiren zu erreichen. Man vereinige aber in jedem Falle sämmtliche abgegossenen Flüssigkeiten in einem grossen Becherglase, um Theilchen von abgeschlämmtem Niederschlage noch zu erhalten.

Auch das Sammeln des Niederschlags in einem kleinen Trichter, dessen Röhre mit Asbest oder Glaswolle verstopft ist, hat sich mir recht zweckmässig und empfehlenswerth erwiesen. Man macht aus faserigem geklopftem Asbest oder Glaswolle einen kleinen Tampon, schiebt diesen, lose, oben in die Röhre des Trichters und hat dann die erforderliche Vorrichtung. Ein Paar Versuche lehren bald, dass der Tampon locker sein muss und nicht fest eingedrückt werden darf, damit das Filtriren gehörig erfolge. Einige Tropfen Wasser, welche man aufgiesst, um den Tampon zu befeuchten, lassen sogleich erkennen, ob derselbe gut beschaffen. Man decantirt die Flüssigkeit von dem zu sammelnden Niederschlage so weit es angeht, rührt dann den Niederschlag auf und bringt denselben auf den Trichter. Die Filtration erfolgt dann langsam aber sicher. Der Niederschlag sinkt von selbst in die Spitze, adhärirt am Glase nur wenig und das Auswaschen gelingt sehr leicht. Der feuchte Niederschlag wird mittelst eines kleinen Platinspatels aus dem Trichter genommen und in ein Porzellanschälchen gebracht, der Rest mit der Spritzflasche abgespült und ebenfalls in das Schälchen gegeben, worin man ihn dann beliebig eintrocknet.

Nachweisung des Quecksilbers, Bleies und Kupfers. — Der auf vorstehende Weise erhaltene, im Schälchen getrocknete Niederschlag wird in dem Schälchen mit mässig concentrirter Salpetersäure übergossen und damit erwärmt. Findet keine Einwirkung statt, bleibt der Niederschlag schwarz, so ist er Schwefelquecksilber. Es wird dabei vorausgesetzt, dass er durch sorgfältiges Auswaschen von der chloridhaltigen Flüssigkeit, aus welcher er niedergefallen, vollkommen befreit war, sonst kann Lösung erfolgen. Man giebt nun Salzsäure hinzu, erwärmt und verdampft die entstehende Lösung bis fast zur Trockne. Der Rückstand, mit Wasser aufgenommen, wenn nöthig unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure — es kann beim Zugiessen des Wassers gelbes, basisches, schwefelsaures Quecksilber sich ausscheiden — giebt eine Flüssigkeit, in welcher das Quecksilber mit Leichtigkeit und Sicherheit durch folgende Versuche zu erkennen ist.

Ein Tropfen einer frisch bereiteten Lösung von Zinnchlorür (von Zinn in Salzsäure) bringt in einer Probe der Flüssigkeit eine weisse Trübung oder einen weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür her-

vor, und auf grösseren Zusatz von Zinnchlorür geht die weisse Farbe in Grau über, indem Quecksilber reducirt wird.

Giebt man einen Tropfen der Flüssigkeit auf Kupferblech oder eine Kupfermünze, die mittelst Salpetersäure sorgfältigst gereinigt sind, und berührt man das Kupfer in dem Tropfen mit einem Zinkstäbchen, so wird Quecksilber auf das Kupfer niedergeschlagen und man erhält, nachdem man den Tropfen durch Fliesspapier weggenommen hat, beim vorsichtigen Reiben der Stelle mit einem Stückchen weichen Holzes (Zündhölzchen) oder dem Finger, einen weissen Flecken auf dem Kupfer.

Vorstehende Reactionen genügen; es müssen schon bedeutende Mengen von Quecksilber vorhanden sein, wenn Kali, Ammoniak, Jodkalium dasselbe anzeigen sollen.

Ist so das Quecksilber erkannt, so giebt man die ganze Menge der Flüssigkeit in eine kleine Digerirflasche, und fällt daraus das Quecksilber durch Zinnchlorürlösung, unter Anwendung gelinder Wärme. Den Inhalt des Probirgläschens, von der Prüfung auf Quecksilber mit Zinnchlorür, giesst man dazu. Die über dem Quecksilber stehende Flüssigkeit wird nach erfolgter Reduction vorsichtig abgegossen, das Quecksilber sorgfältig in ein kleines, gewogenes Porzellanschälchen gespült, darin abgewaschen, an der Luft oder in gelinder Wärme getrocknet, nachdem man die letzten Tropfen der Flüssigkeit mit Fliesspapier weggesogen hat. Wenn man das in das Schälchen gespülte, höchst fein zertheilte Quecksilber mit ein wenig Salzsäure erwärmt, so gelingt in der Regel die Vereinigung zu grösseren Tröpfchen. Die von dem Quecksilber abgegossenen Flüssigkeiten vereinigt man in einem spitz zugehenden Glase, um jede Spur des Metalls, die abgeschlämmt sein könnte, zu erhalten. Das getrocknete Quecksilber wird in dem Schälchen gewogen. Reibt man dann in dem Schälchen mit einem reinen Finger, so gehen die kleinen Partikelchen des Metalls zu Tröpfchen zusammen, und reibt man dann den feinen Staub, welcher an dem Finger hängen bleibt, auf reines Kupfer, so wird dies verquecksilbert. Durch Erhitzen einiger Quecksilbertröpfchen in einem Glasrohre lässt sich der charakteristische Anflug von metallischem Quecksilber erkennen, der beim Reiben mit einem Hölzchen zu glänzenden Tröpfchen zusammengeht.

Besteht der durch Schwefelwasserstoff erhaltene, in dem Schälchen gesammelte Niederschlag aus Schwefelblei, so wird derselbe bei der Behandlung mit Salpetersäure entfärbt, und beim Verdampfen, nach Zusatz von etwas Schwefelsäure, bleibt ein weisser Rückstand in dem Schälchen, der, mit Wasser übergossen, schwefelsaures Blei als weisses Pulver zurücklässt. Sollte sich beim Eindampfen eine dunkle Färbung einstellen, die Folge davon, dass dem Schwefelmetalle noch organische Stoffe anhängen, so beseitigt man diese leicht durch Zugeben von einigen Körnchen chlorsaurem Kalium.

Man spült den ganzen Inhalt des Schälchens in ein spitz zugehendes Probirglas, lässt das schwefelsaure Blei sich absetzen und wäscht es

einige Mal durch Aufgiessen von Wasser ab. Die abgegossenen Flüssigkeiten vereinigt man in einem grösseren Glase, um jedes Theilchen des Bleisalzes, das etwa abgeschlämmt worden, noch zu gewinnen. Mit Umsicht und Geduld gelingt es so, die ganze Menge des schwefelsauren Bleies ohne Anwendung eines Filters zu sammeln. Das pulverige Salz lagert sich gern auch an den Wänden des Glases ab, durch vorsichtiges Umrühren der Flüssigkeit über dem Bodensatze ist man aber im Stande, den grössten Theil davon zum Niederfallen zu bringen, und was dann an den Wänden bleibt, hängt so fest, dass es beim Abgiessen nicht mit geht.

In demselben Glase, in welchem sich das schwefelsaure Blei abgelagert hat, kann nun auch die Zersetzung desselben durch kohlensaures Alkalimetallsalz bewerkstelligt werden. Man übergiesst es mit einer Lösung von saurem kohlensaurem Natrium oder von kohlensaurem Ammon, lässt diese, unter öfterem Aufrühren des Bodensatzes, mehrere Stunden darauf wirken, giesst oder hebt die klare Flüssigkeit ab, ersetzt sie nochmals durch eine Lösung des kohlensauren Salzes, decantirt diese wiederum nach einiger Zeit und wäscht schliesslich das entstandene kohlensaure Blei einigemale durch Aufgiessen von Wasser ab. Auch hier kann man durch Geduld und Umsicht das pulverige Salz fast vollständig als Bodensatz erhalten. Sämmtliche abgegossene Flüssigkeiten vereinigt man ebenfalls in einem Glase, um jede Spur der etwa abgeschlämmten trübenden Theilchen noch zu gewinnen.

Man übergiesst nun das kohlensaure Blei in dem Probirgläschen mit etwas Wasser und fügt tropfenweise Salpetersäure hinzu. Es löst sich vollständig zu einer nicht im mindesten trüben Flüssigkeit, in welcher das Blei durch die bekannten Reagentien nachgewiesen werden kann. Chromsaures Kalium bringt darin einen gelben Niederschlag von chromsaurem Blei hervor; — Jodkalium fällt gelbes Jodblei, das sich, in der Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, löst und beim Erkalten in goldglänzenden Blättchen ausscheidet; — Schwefelsäure fällt weisses pulveriges schwefelsaures Blei u. s. w.

Soll das Blei quantitativ bestimmt werden, so kann man das in dem Probirgläschen gesammelte schwefelsaure Blei in ein gewogenes Porzellanschälchen spülen, es in diesem gut austrocknen und wägen. Dann weicht man es wieder in Wasser auf und spült es mit einer Lösung von kohlensaurem Alkalimetallsalz in das Probirgläschen, um die Zersetzung zu bewerkstelligen. Uebrigens ergiebt sich die Menge des Bleies schon aus dem Gewichte des Schwefelbleies (PbS).

Obgleich man bei der Nachweisung des Bleies auf beschriebene Weise das Filtriren recht wohl vermeiden kann, so steht doch nichts entgegen, sowohl das schwefelsaure Blei als auch das kohlensaure Blei auf einem Filter zu sammeln. Wird für das schwefelsaure Blei ein gewogenes Filter genommen, so kann es, nach dem Trocknen, auf dem Filter gewogen werden. Dann digerirt man es, mit dem Filter, wenn es nicht anders

geht, mit der Lösung des kohlensauren Alkalimetallsalzes, wäscht das entstandene kohlensaure Blei, eventuell mit dem Filter, auf einem Filter aus und löst es auf dem Filter durch salpetersäurehaltiges Wasser. Die Bleisalzlösung wird so meistens sehr sauer erhalten, man verjage in diesem Falle die überschüssige Säure durch Eindampfen der Lösung, was natürlich eventuell auch im ersten Falle geschehen muss.

Wenn der im Schälchen gesammelte, durch Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag Schwefelkupfer ist, so entsteht bei der Behandlung desselben mit Salpetersäure eine blaue Kupfersalzlösung und beim Eindampfen bis fast zur Trockne, nach Zusatz von etwas Schwefelsäure, zur Verjagung der Salpetersäure, bleibt ein bläulicher Rückstand. Eintretende dunkle Färbung lässt sich auch hier leicht durch ein wenig chlorsaures Kalium beseitigen. Nimmt man den Rückstand mit Wasser auf, so resultirt eine Lösung, in welcher das Kupfer durch die bekannten Reagentien sicher angezeigt wird. Ammoniakflüssigkeit im Uebermaass färbt die Lösung tiefblau; — gelbes Blutlaugensalz bringt eine braunrothe Färbung oder einen braunrothen Niederschlag hervor; — metallisches Eisen — die Spitze einer starken, gut abgeriebenen Stricknadel, oder eines kleinen Messers — verkupfert sich darin.

War das Schwefelkupfer (CuS) gewogen worden, so ergiebt sich daraus schon annähernd genug die Menge des Kupfers. Es ist aber begreiflich auch eine nachträgliche quantitative Bestimmung des Metalls möglich. Man macht die angeführten, das Vorhandensein des Kupfers constatirenden Versuche mit einem Antheile der aus dem Schwefelkupfer erhaltenen und gewogenen Kupfersalzlösung, fällt aus der übrigen Lösung schwarzes Kupferhydroxyd durch Natronlauge in der Wärme, indem man zugleich ein wenig Stärkezucker (Traubenzucker, Honig) zugiebt, sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wäscht ihn aus, trocknet ihn, bringt ihn mit dem Filter in einen Porzellantiegel und verbrennt das Filter. Es bleibt Kupferoxyd zurück, das gewogen wird. Oder man nimmt die Fällung mit Natronlauge mit der ganzen Menge der Lösung vor, vor der qualitativen Prüfung, löst das erhaltene und gewogene Kupferoxyd in Salpetersäure und Schwefelsäure, verdampft die Salpetersäure, verdünnt den Rückstand mit Wasser und prüft diese Flüssigkeit. Der Zusatz von Stärkezucker bezweckt die Fällung durch Natronlauge vollständig zu machen; ohne diesen Zusatz bleibt gewöhnlich die über dem ausgeschiedenen Kupferhydroxyde stehende alkalische Flüssigkeit blau, auch wenn man nachträglich noch chlorsaures Kalium zur Zerstörung der organischen Stoffe angewandt hatte. [1])

---

[1]) Man denke an die kleine Menge von Kupferoxyd, welche eventuell bei Behandlung der Meyer'schen Schmelze mit Wasser ungelöst bleibt (Seite 110). — Es mag hier nachträglich bemerkt werden, dass die Fällung des Kupfers als Schwefelkupfer aus Flüssigkeiten, in welchen grosse Mengen organischer Substanzen vorkommen, eine unvollständige ist. Hat man z. B. mit Zucker ein-

Wer es für überflüssig hält, aus der, durch Behandeln des Rückstandes A mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium erhaltenen Lösung die Metalle durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle abzuscheiden, um sie in angegebener Weise sammeln und behandeln zu können (siehe oben, Seite 141), der verdampft die Lösung, nach Zusatz von etwas Schwefelsäure, bis alle Salzsäure verjagt ist, wobei eintretende dunkle Färbung durch chlorsaures Kalium oder Salpetersäure möglichst zu beseitigen ist. Der Verdampfrückstand, mit Wasser verdünnt, hinterlässt eventuell schwefelsaures Blei, das, wie oben gelehrt, näher zu untersuchen ist. Quecksilber und Kupfer werden in der Lösung durch die oben angeführten Reactionen erkannt. Kupfer giebt sich begreiflich auch durch die Farbe des Verdampfrückstandes zu erkennen. Die Behandlung von A mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium scheint mir immer zweckmässiger, als die Behandlung mit Salpetersäure (unter Zufügung von Salzsäure, wenn durch die Salpetersäure die schwarze Farbe nicht verschwindet), sie führt rascher zum Ziele. Dass man, nach wiederholtem Eindampfen mit Salpetersäure, schliesslich etwas Schwefelsäure zusetzt, um die Salpetersäure zu vertreiben, versteht sich von selbst.

Wie man operirt, wenn A mit dem Filter bis zur vollständigen Verbrennung des Papiers im Tiegel erhitzt wurde (der Fall, wo nicht auf Quecksilber Rücksicht zu nehmen ist, Seite 141), liegt auf der Hand. Der Rückstand im Tiegel wird mit Salpetersäure behandelt, die Lösung, nachdem sie mit Wasser verdünnt worden, abfiltrirt und nach Zusatz von Schwefelsäure bis zu Verjagung der Salpetersäure verdampft. Kupfer giebt sich durch die Farbe des Verdampfrückstandes zu erkennen; Blei dadurch, dass beim Verdünnen des Rückstandes mit Wasser schwefelsaures Blei ungelöst bleibt. Selbstverständlich ist dann das Vorhandensein von Kupfer oder Blei auf oben angegebene Weise zu constatiren. Es ist vielleicht nicht überflüssig, daran zu erinnern, dass der Rückstand im Tiegel auch schon schwefelsaures Blei enthält, dass man also mit der Salpetersäure nicht zu sparsam sein darf; man muss danach trachten, alles schwefelsaure Blei hier in Lösung zu bringen.

Untersuchung der Flüssigkeit F. — Es ist dies die Flüssigkeit, aus welcher durch Schwefelwasserstoffgas der Niederschlag N erhalten wurde, bestehend aus den durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen

---

gekochte Früchte auf Kupfer zu untersuchen, so empfiehlt es sich, dieselben, wie unten bei der Untersuchung des Rückstandes B gelehrt werden wird, mit Soda und Salpeter zu verpuffen. Man erhält dann je nach der Menge des angewandten Salpeters und der Temperatur eine Schmelze, welche das Kupfer als Oxyd oder Nitrat enthält. Die schwefelsaure Lösung der Schmelze giebt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff eine vollständige Fällung von Schwefelkupfer. Aus der durch Zerstörung der erwähnten Substanzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium resultirenden Flüssigkeit lässt sich das Kupfer nicht vollständig durch Schwefelwasserstoff abscheiden.

fällbaren Schwefelmetallen (S. 106). In dieser Flüssigkeit muss sich das Zink finden, wenn in den zu untersuchenden Substanzen Zinkverbindungen vorhanden waren, ebenso das Chrom, im Fall chromsaures Kalium, auch chromsaures Blei, vorhanden waren. Nach meinem Dafürhalten ist es am besten, die Flüssigkeit zu theilen, wenn auf beide Metalle Rücksicht genommen werden muss, was sicher nur äusserst selten der Fall sein wird [1]).

Nachweisung des Zinks. — Man macht die Flüssigkeit (F), resp. die Hälfte derselben, mit Ammoniakflüssigkeit schwach alkalisch, wobei sie sich dunkler färbt, und fügt Schwefelammonium hinzu. Es entsteht stets ein Niederschlag, da es in der Flüssigkeit nie an Eisenverbindungen und phosphorsauren Salzen der Metalle der alkalischen Erden fehlt, wenn dieselbe, wie ja angenommen, aus Speisen, Contentis u. s. w. resultirte. Chromhydroxyd wird der Niederschlag wohl selten enthalten, da die vorhandenen organischen Stoffe die Fällung desselben meistens hindern werden.

Nachdem sich der Niederschlag gehörig in Flocken abgeschieden hat, setzt man verdünnte Essigsäure (concentrirten Essig) bis zur sauren Reaction hinzu, rührt tüchtig durch und lässt die Flüssigkeit einige Zeit in Ruhe. Der Niederschlag wird dabei heller, indem das Schwefeleisen, welches gleichzeitig mit dem Schwefelzink durch das Schwefelammonium gefällt wurde, gelöst wird, indess nicht immer vollständig. Auch Phosphorsäure-Salze der alkalischen Erdmetalle, eventuell Chromhydroxyd, gehen in Lösung.

Man sammelt nun den Niederschlag, wäscht ihn gut aus, trocknet ihn und röstet ihn (eventuell mit dem Filter) in einem kleinen Porzellantiegel.

Der Rückstand im Tiegel wird in Schwefelsäure, unter Zusatz von Salzsäure oder Salpetersäure, gelöst, die Lösung durch Eindampfen von der überschüssigen Schwefelsäure befreit, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Flüssigkeit filtrirt. Diese Flüssigkeit ist eine Lösung von schwefelsaurem Zink, in welcher das Zink durch Reagentien nachgewiesen werden kann.

Giebt man zu einer Probe der Lösung starkes Schwefelwasserstoffwasser, so entsteht meistens kein Niederschlag, aber fügt man dann eine Lösung von essigsaurem Natrium hinzu, so scheidet sich weisses Schwefelzink als flockiger Niederschlag ab. Nur wenn jede Spur von freier Schwefelsäure durch Abdampfen entfernt worden war, kann unmittelbar in der Lösung durch Schwefelwasserstoff der weisse Niederschlag sich bilden.

Natronlauge scheidet aus einer Probe der Lösung, bei vorsichtigem Zugeben, weisses Zinkhydroxyd ab, das sich im Ueberschuss der Lauge leicht löst. In dieser Lösung bringt Schwefelwasserstoffwasser eine weisse Fällung von Schwefelzink hervor.

---

[1]) Chromsaures Zink dient als gelbe Malerfarbe.

Kohlensaures Natrium fällt aus der Lösung, beim Erhitzen, weisses kohlensaures Zink. Man kann diese Fällung mit der gesammten Lösung ausführen, das kohlensaure Zink glühen und das rückständige Zinkoxyd wägen. Mit einer Lösung von salpetersaurem Kobalt befeuchtet und geglüht, wird es grün.

Sollte die durch Behandeln des Rückstandes im Tiegel mit Schwefelsäure u. s. w. erhaltene Lösung von schwefelsaurem Zink (s. oben) nicht farblos, sondern gelb, also eisenhaltig sein, so neutralisirt man dieselbe mit kohlensaurem Natrium, so weit es angeht, ohne dass eine bleibende Fällung entsteht, setzt essigsaures Natrium hinzu und erhitzt zum Sieden. Es scheidet sich dann Eisenhydroxyd aus und das Filtrat von diesem ist reine Zinksalzlösung, aus welcher Schwefelwasserstoffwasser unmittelbar weisses Schwefelzink fällt u. s. w.

Nachweisung des Chroms. — Die Flüssigkeit (F), oder die andere Hälfte derselben, wird zur Trockne verdampft; der Rückstand in der Schale mit gepulvertem Salpeter gemengt und sorgfältig ausgetrocknet. Sollte der Rückstand zu fest an der Schale haften, so macht man ihn mit Wasser feucht und verreibt ihn mit dem Salzpulver, dann trocknet man aus.

Das Gemisch aus Rückstand und Salzpulver wird nun, in kleinen Antheilen, in einen Porzellantiegel eingetragen [1]), in welchem sich ein wenig schmelzender Salpeter befindet. Ein einfacher Bunsen'scher Brenner giebt dazu Hitze genug. Unter lebhafter Reaction (Verpuffung) werden die organischen Stoffe zerstört, und aus dem Chromoxyde des vorhandenen Chromsalzes entsteht Chromsäure-Salz (chromsaures Kalium). Die Masse im Tiegel darf nicht die dunkle Färbung unvollständig verbrannter organischer Stoffe zeigen; wäre dies der Fall, so müsste noch Salpeter zugegeben werden.

Nachdem die Masse im Tiegel einige Zeit geglüht hat, lässt man erkalten, digerirt den Inhalt des Tiegels, im Tiegel, oder den Tiegel mit dem Inhalte in einem Becherglase, mit warmem oder heissem Wasser und filtrirt die entstandene Lösung ab.

Ist Chromsäure-Salz in der Lösung vorhanden, wenn auch in nur geringer Menge, so giebt sich dies durch citrongelbe Farbe derselben kund, und da ich nicht wüsste, wovon sonst die gelbe Färbung herrühren könnte, so ist diese schon ein Beweis des Vorhandenseins von Chrom. Auch die Schmelze im Tiegel zeigte dann die charakteristische gelbe Farbe.

Einen Theil der Lösung neutralisirt man mit Essigsäure; essigsaures Blei fällt hierauf aus derselben gelbes chromsaures Blei. Zugleich mit niederfallendes schwefelsaures Blei beeinträchtigt nicht störend die Farbe des Niederschlages.

---

[1]) Bei grösseren Mengen in einem gereinigten (Seite 101) hessischen Tiegel.

Zu einem anderen Theile der Lösung tröpfelt man concentrirte Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction. Meistens schon dabei erfolgt Desoxydation der Chromsäure zu Chromoxyd, durch die in der Lösung frei werdende salpetrige Säure, oder sie erfolgt auf Zusatz von Weingeist beim Erwärmen; die Lösung verliert die gelbe Farbe, wird grün oder grünlich.

Soll das Chrom quantitativ bestimmt werden, so wird der in der essigsäurehaltigen Flüssigkeit (siehe oben) erhaltene Niederschlag von chromsaurem und schwefelsaurem Blei mit Wasser ausgewaschen und in einem Kölbchen mit Salzsäure unter Zusatz von Weingeist erwärmt, bis vollständige Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd eingetreten ist. Hierauf erwärmt man die Chromchlorid enthaltende Flüssigkeit, ohne das schwefelsaure Blei zu entfernen, in einem Porzellanschälchen im Wasserbade unter Zusatz von so viel Schwefelsäure, als erforderlich ist, sämmtliches Blei und Chrom an Schwefelsäure zu binden, so lange, bis die Salzsäure und der Weingeist verjagt sind, verdünnt sodann die Flüssigkeit mit Wasser, entfernt das Bleisulfat durch Filtration und fällt aus der Lösung des schwefelsauren Chroms durch Zusatz von überschüssigem Ammon in der Wärme Chromhydroxyd. Dieses hinterlässt beim Glühen Chromoxyd.

Wenn man die, bei der Nachweisung des Zinks, vom Schwefelzink abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft, den Rückstand bis zur Entfernung der Ammoniumsalze und Verkohlung der organischen Substanz erhitzt und die bleibende schwarze Masse mit Salpeter in angegebener Weise schmilzt, so resultirt beim Vorhandensein von Chrom ebenfalls eine Schmelze, die Chromsäure-Salz enthält.

Sollen organische Massen nur auf Chrom untersucht werden, so verkohlt man dieselben, begreiflich, ohne weiteres und verpufft die Kohle mit Salpeter [1]).

---

[1]) Vor einigen Jahren ereignete sich hier in Braunschweig das Folgende. Eine in Braunschweig sehr beliebte Wurst ist die Mettwurst, eine Wurst, die nicht gekocht, sondern nur sehr kurze Zeit (einige Stunden) in den Rauch gehängt wird. Sie enthält also rohes, etwas geräuchertes Fleisch. Um diesem eine schön rothe Farbe zu geben, wird ihm, beim Zerhacken, ein wenig Salpeter mit dem Kochsalze zugesetzt. Für diesen Zweck liess nun ein Fleischer Salpeter vom Kaufmanne holen und er erhielt ein Salz, das er nicht als Salpeter erkennt, deshalb zurückschickte; der Kaufmann liess indess sagen, das Salz sei roher (rother?) Salpeter und dieser sei besser als der gereinigte. Der Fleischer fabricirt also 40 Pfund Mettwurst mit dem Salze. Anstatt der schön rothen Farbe zeigte das fertige Fabrikat eine fahle, gelbliche Farbe, so dass es unverkäuflich war. Dies veranlasste den Fleischer, den Rest des Salpeters nach einem Apotheker zu bringen und sich Auskunft über denselben zu erbitten. Der vermeintliche Salpeter war rothes chromsaures Kalium! Dass die Wurst, verkohlt und die Kohle verpufft, eine chromsäurehaltige Schmelze lieferte, versteht sich von selbst, entschied indess nicht, ob sie Chromsäure, oder durch Desoxydation entstandenes Chromoxyd enthielt. Mit vielem Wasser behandelt gab die Wurst ein klares Filtrat, in welchem Chromsäure nicht unmittelbar nachgewiesen werden konnte, aber das Filtrat eingedampft, der Rückstand

Untersuchung des Rückstandes R. — Es ist dies der Rückstand von der Behandlung der untersuchten Substanzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium (Seite 99). Eine Untersuchung desselben ist anzurathen, wenn oben, Seite 105 und 143, das Vorhandensein von Blei nachgewiesen worden ist; er kann dann schwefelsaures Blei enthalten. Wenn auf Silber Rücksicht zu nehmen ist, hat man dies ebenfalls in diesem Rückstande zu suchen; es kommt darin als Chlorsilber vor.

Man trocknet den Rückstand vollständig aus, zerreibt ihn, eventuell mit dem Filter, mengt ihn mit gepulvertem Salpeter und entwässertem kohlensaurem Natrium und trägt das Gemenge, nach und nach, in einen glühenden Porzellantiegel oder einen vorher durch Auskochen mit Säuren u. s. w. sorgfältig gereinigten hessischen Tiegel ein. Unter lebhafter Reaction (Verpuffung) wird die organische Substanz zerstört, wenn es nicht an Salpeter fehlt, der erforderlichen Falls noch zugesetzt werden kann (siehe oben: Nachweisung des Chroms).

Die geschmolzene Masse im Tiegel wird mit Wasser aufgeweicht, im Tiegel selbst, die trübe Flüssigkeit in eine Kochflasche abgegossen, die Operation so oft wiederholt, bis der Tiegel leer geworden.

In die trübe Flüssigkeit in der Kochflasche leitet man Kohlensäuregas, um etwa vorhandenes ätzendes Alkali in kohlensaures Salz umzuwandeln, kocht dann auf und lässt sie, unter häufigem Aufrühren des Bodensatzes, einige Zeit stehen. Alles in dem Rückstande R vorhandene Blei muss sich in diesem Bodensatze als kohlensaures Blei finden.

Man wäscht nun den Bodensatz durch Decantiren aus, bis das abgegossene Wasser nicht mehr auf Schwefelsäure und Chlor reagirt, und behandelt ihn mit Salpetersäure, die Säure bis zur sauren Reaction zutröpfelnd. Die entstandene Lösung wird auf Blei geprüft, wie Seite 144 angegeben.

---

verkohlt und verpufft, lieferte eine chromsäurehaltige Schmelze. Es war nicht anzunehmen, dass Wasser Chromsäure ausziehen würde, denn bringt man zerhacktes Fleisch in eine verdünnte Lösung von chromsaurem Kalium, so wird diese entfärbt, geht also das Salz mit dem Fleische eine Verbindung ein (Kubel). Ein Hund verzehrte nach und nach bedeutende Mengen der Wurst ohne Nachtheil für sein Befinden. Man muss berücksichtigen, dass auf 20 Kilo Fleischsubstanz etwa 30 g rothes chromsaures Kalium genommen waren, dass also auf 500 g der Wurst noch nicht 4 Decigramme des Salzes kommen, dass ferner ein Theil des Salzes von der Fleischsubstanz gebunden, wahrscheinlich auch desoxydirt war und dass das Salz von Fett und Fleisch eingehüllt war. Der Versuch konnte erst 14 Tage nach Bereitung der Wurst angestellt werden, denn so lange dauerte es, ehe ein Hund für denselben aufgetrieben wurde. Die conservirende Wirkung des Chromsäuresalzes zeigte sich dabei, die Wurst war nicht verdorben, während sie sonst schon in wenigen Tagen sauer wird.

Neuerdings hat Linstow über eine tödtliche Vergiftung durch Chromgelb berichtet. Dieses Salz war zur Anfertigung der Leiber von künstlichen Bienen, welche zur Verzierung eines Kuchens von der bekannten Bienenkorbform dienten, von einem Conditor benutzt worden. Kinder assen von den Bienen und starben nach deren Genusse. Die Leiber enthielten auf 0·27 g Traganthgummi 0·004 g Bleichromat.

Enthält der Rückstand R Chlorsilber, so wird aus diesem bei dem Schmelzen des Rückstandes mit Salpeter und kohlensaurem Natrium (siehe oben) das Silber reducirt. Man hat dann, nach dem Aufweichen der Schmelze im Wasser, nach Silberkügelchen an der Wand des Tiegels zu suchen, aber meistens ist das Metall fein zertheilt in der Schmelze vorhanden, diese grau färbend. Der Bodensatz im Becherglase, begreiflich ebenfalls grau, veranlasst dann beim Behandeln mit Salpetersäure in der Wärme das Auftreten rother Dämpfe. In der entstandenen Lösung, die wenn nöthig durch Verdampfen von überschüssiger Säure befreit werden muss, ist das Silber durch die bekannten Erkennungsmittel (Salzsäure, chromsaures Kalium u. s. w.) mit Leichtigkeit nachzuweisen.

Bei einer Vergiftung durch Baryumsalze findet sich begreiflich in dem Rückstande R schwefelsaures Baryum, in einer Menge, welche dem Gehalte der untersuchten Substanzen an Schwefel und Schwefelsäure entspricht. Der Salpetersäureauszug des Bodensatzes in der Kochflasche (siehe oben) ist dann auf Baryum zu prüfen; er wird z. B. selbst höchst verdünnt, durch Schwefelsäure gefällt, wird aber nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt. Was Salpetersäure ungelöst lässt, enthält aber meistens auch noch schwefelsaures Baryum. Es kann mit kohlensaurem Natrium geschmolzen oder mit einer Lösung dieses Salzes gekocht werden, um das schwefelsaure Baryum in kohlensaures Salz umzuwandeln. In gleicher Weise wird das schwefelsaure Baryum behandelt, welches aus dem Filtrate von R gefällt ist (Seite 105).

Wie ich es bei der Untersuchung auf Alkaloide gethan habe, will ich auch hier schliesslich zusammenstellen, wo sich die verschiedenen Metalle bei dem beschriebenen Gange der Untersuchung auf metallische Gifte finden:

R, Rückstand von der Behandlung der Substanzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium (Blei, Silber, auch Baryum).

N, Niederschlag durch Schwefelwasserstoff aus der von R abfiltrirten Flüssigkeit (alle Metalle, Silber ausgenommen).

A, Rückstand von der Behandlung des Niederschlags N mit Schwefelammonium (Quecksilber, Kupfer, Blei).

B, Rückstand vom Verdampfen der Lösung, welche durch Schwefelammonium aus N erhalten (Arsen, Antimon, Zinn).

α, Rückstand von der Behandlung von B nach Meyer (Antimon, Zinn).

β, Lösung aus B, nach Meyer erhalten (Arsen).

F, Filtrat vom Niederschlage N (Zink, Chrom).

Dass das Blei aus dem Filtrate von R, vor dessen Behandlung mit Schwefelwasserstoff, zweckmässig durch Schwefelsäure beseitigt wird, so weit es angeht, mag nochmals gesagt werden; eben so, dass man aus diesem Filtrate Baryum durch Schwefelsäure fällt (Seite 105).

Abscheidung des Arsens als Arsenchlorür. — Auf den Umstand, dass sich Arsen als Arsenchlorür (Terchlorid: $AsCl_3$) verflüchtigt, wenn man Massen, worin arsenige Säure enthalten ist, mit Salzsäure, oder, was dasselbe, mit Kochsalz und Schwefelsäure erhitzt, hat man ein Verfahren gegründet zur Auffindung und Abscheidung des Arsens bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen.

Man bringt die zu untersuchenden Substanzen (Speisen, Contenta u. s. w.) in eine tubulirte Retorte, fügt eine reichliche Menge Kochsalz, hierauf Schwefelsäure, in zur vollständigen Zersetzung des Salzes nicht ausreichender Menge hinzu (auf 6 Kochsalz etwa 5 concentrirte gereinigte Schwefelsäure), sorgt für gehörige Vermischung und destillirt in eine gut abzukühlende Vorlage. Das Destillat enthält Chlorarsen, wenn arsenige Säure in den Substanzen enthalten war.

Es ist wesentlich, die Destillation möglichst weit fortzusetzen, weil das Chlorarsen vorzüglich gegen das Ende derselben übergeht, nämlich dann, wenn die Temperatur höher wird, in Folge der Concentration des Retorteninhalts.

Schneider empfiehlt, geschmolzenes Kochsalz, oder Steinsalz, in Stücken anzuwenden, und die Schwefelsäure nach und nach, während der Destillation, durch eine Eingussröhre zuzusetzen, welche in der Mitte wie eine Sicherheitsröhre gebogen ist. Man kann dann, wenn die in die Retorte gebrachte Masse sehr dünn sein sollte, vor dem Eingiessen der Schwefelsäure einen Theil des Wassers abdestilliren, um sie concentrirter zu machen.

H. Rose schlägt vor, das Verfahren in folgender Weise auszuführen, wobei zugleich Rücksicht auf das Vorhandensein von Arsensäure genommen ist, welche unter den fraglichen Umständen Chlorarsen nicht oder nur in verhältnissmässig geringer Menge (gegen das Ende der Destillation) liefert. Man unterwirft die Substanzen in einer tubulirten Retorte mit Stücken geschmolzenen Kochsalzes oder Steinsalzes und mit Schwefelsäure der Destillation, indem man $^1/_2$ Mol. Schwefelsäure auf 1 Mol. Kochsalz rechnet und setzt die Destillation so lange fort, bis eine geringe Menge des Destillats durch starkes Schwefelwasserstoffwasser nicht mehr gelb gefällt oder gelb gefärbt wird. Alles Arsen, was als arsenige Säure vorhanden war, ist dann als Chlorarsen verflüchtigt. Man bringt hierauf in die Retorte, nachdem sich deren Inhalt abgekühlt hat, eine neue Menge von Kochsalz und Schwefelsäure in dem angeführten Verhältnisse, so wie etwas schweflige Säure (concentrirte Lösung der Säure) und digerirt einige Zeit bei gelinder Wärme. Durch die schweflige Säure wird die Arsensäure, welche bei der Destillation grösstentheils unverändert in der Retorte bleibt und geblieben ist (Seite 97 Anm.), zu arseniger Säure desoxydirt. Nachdem man nun durch Zugeben von concentrirter Eisenchloridlösung, bis zum Verschwinden des Geruchs nach schwefliger Säure, den Ueberschuss dieser Säure in Schwefelsäure verwandelt hat, beginnt man die Destillation von

Neuem und erhält dadurch den Theil des Arsens, welcher als Arsensäure in der vergifteten Substanz enthalten war, im Destillate als Chlorarsen.

Es leuchtet ein, dass man nach dem Verfahren das Arsen aus einer vergifteten Masse am schnellsten in eine relativ reine Lösung (das Destillat) überführen kann, demohngeachtet ist sein Werth nicht von Bedeutung, wie sich aus dem Folgenden ergeben wird.

Man sieht dem Destillate nicht an, ob es Chlorarsen enthält oder nicht; das Vorhandensein von Arsen in demselben muss also erst nachgewiesen werden. Man hat vorgeschlagen, das Destillat unmittelbar für das Verfahren Berzelius-Marsh zu verwenden, es also unmittelbar in das Gasentbindungsgefäss des Fig. 6 Seite 112 abgebildeten Apparats zu bringen. Für diese Verwendung muss das Destillat völlig frei sein von schwefliger Säure, es entsteht sonst im Wasserstoffapparate Schwefelwasserstoff, welcher das Arsen als Schwefelarsen fällt. Deshalb darf bei der Destillation Schwefelsäure nicht im Ueberschusse vorhanden sein und muss die, nach Rose's Verfahren absichtlich zugesetzte schweflige Säure, durch Eisenchlorid beseitigt werden.

Wenn nun aber auch das Destillat schweflige Säure nicht enthält, es ist doch wenig geeignet für das Verfahren Berzelius-Marsh. Ich habe mich schon früher (Seite 121) im Allgemeinen gegen das Einbringen von Salzsäure in das Gasentwickelungsgefäss ausgesprochen und muss es in unserm Falle noch speciell thun, wo neben einer ausserordentlich grossen Menge Salzsäure eine ausserordentlich kleine Menge von Arsen vorkommen kann. Jedenfalls ist das Destillat nur in sehr kleinen Portionen, nach und nach, einzugiessen.

Das Destillat ist aber auch nie eine reine Lösung von Chlorarsen, sondern enthält flüchtige organische Stoffe, welche durch die Einwirkung der Salzsäure auf die organischen Substanzen bei der Destillation entstehen. Diese Stoffe können das Resultat unsicher machen, sehr störend wirken.

Dass die Prüfung des Destillats mit Silberlösung empfohlen worden, würde ich nicht glauben, wenn ich es nicht gelesen hätte. Man erwäge, wieviel einer Lösung von salpetersaurem Silber zugesetzt werden muss, um erst alles Chlor zu fällen, wie viel Salpetersäure in die Flüssigkeit kommt, und welche Menge salpetersaures Ammon beim Neutralisiren mit Ammoniakflüssigkeit entsteht! In einer Flüssigkeit, die viel salpetersaures Ammon enthält, kann aber ein Niederschlag von arsenigsaurem Silber gar nicht entstehen.

Es wird daher stets am gerathensten, ja allein zulässig sein, das Arsen aus dem Destillate durch Schwefelwasserstoff als Schwefelarsen zu fällen. Die Fällung erfolgt aber, erfahrungsmässig, nicht leicht, wegen der vorhin erwähnten organischen Stoffe; die Flüssigkeit färbt sich stark gelb, das Schwefelarsen scheidet sich sehr langsam ab, wenn nur geringe Mengen von Arsen vorhanden sind, und muss jedenfalls noch von den

organischen Beimengungen befreit werden [1]). Besser gelingt die Fällung, wenn man das Destillat mit chlorsaurem Kalium erhitzt, dann die entstandene Arsensäure durch schweflige Säure desoxydirt und in das Filtrat Schwefelwasserstoff leitet.

Der durch Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag kann nicht ohne weiteres für Schwefelarsen genommen werden, sondern es muss erst noch constatirt werden, dass er wirklich Schwefelarsen ist. Der Niederschlag kann nämlich Schwefelantimon oder Schwefelzinn sein, denn, wenn Massen, welche Antimon- oder Zinn-Verbindungen enthalten, mit Kochsalz und Schwefelsäure destillirt werden, so kommen Antimonchlorid und Zinnchlorid ins Destillat. Der Niederschlag muss also weiter bearbeitet werden, wie es Seite 109 u. f. beschrieben ist.

Berücksichtigt man nun noch, dass nach dem Verfahren das Arsen nicht gefunden wird, wenn es als Schwefelarsen vorhanden ist, welches durch Fäulniss entstanden sein kann (Seite 99) und dass, wenn kein Arsen gefunden wurde, doch noch die Behandlung der Masse mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure nöthig ist, im Falle auf andere Metalle untersucht werden muss, so wird man dem Urtheile, das ich oben über den Werth des Verfahrens gefällt habe, beistimmen.

---

[1]) Von Fyfe ausgeführte Versuche erinnern an den oben Seite 84 besprochenen Versuch mit Kokkelskörnern. 30 g Suppe, denen 0·5 bis 0·05 g arseniger Säure beigemengt war, gaben mit Kochsalz und Schwefelsäure destillirt, ein Destillat, in welchem sich das Arsen durch Schwefelwasserstoff nachweisen liess.

Die Dialyse in der gerichtlichen Chemie.

Als Graham's höchst interessante Entdeckung [1]) bekannt wurde, hielten Manche dieselbe für eine äusserst wichtige Errungenschaft der gerichtlichen Chemie. Was der ruhig beurtheilende Praktiker vorher sah, ist eingetroffen, man hat erkannt, dass die Dialyse nur in sehr seltenen Fällen bei der Ausmittelung mancher Gifte benutzt werden wird; ich für meine Person kann mir in diesem Augenblicke sogar nicht einen einzigen Fall vergegenwärtigen, wo ich sie an die Stelle des üblichen Verfahrens der Ausmittelung setzen würde.

Man versteht bekanntlich unter Dialyse die durch eine feuchte Membran bewirkte Trennung verschiedener Körper von einander. Bringt man in ein flaches Gefäss, dessen Boden aus Pergamentpapier besteht, eine Lösung verschiedener Körper und lässt man das Gefäss auf Wasser schwimmen, oder hängt man es in Wasser, so gehen manche von den gelösten Körpern, durch das Pergamentpapier hindurch, allmälig in das Wasser über, andere nicht, oder doch nur in weit geringerer Menge. Zu den durchgehenden Körpern gehören die krystallisirenden Körper (Krystalloide, nach Graham), zu den nicht durchgehenden, die nicht krystallisirenden Körper (Colloide); man vermag also durch Dialyse beide Klassen von Körpern von einander zu trennen. — Salze, Zucker, arsenige Säure, Alkaloide sind z. B. Krystalloide; Eiweiss, Gummi, Schleim sind Colloide.

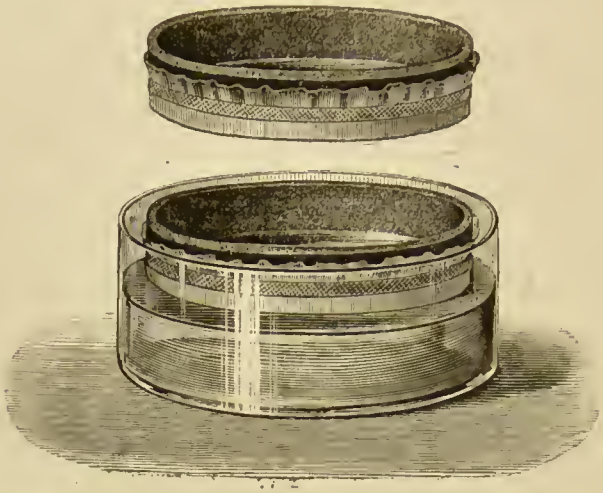
Fig. 17 (a.f.S.) zeigt einen Dialysations-Apparat, den man sich sehr leicht anfertigen kann. Man bildet aus einem 5 bis 8 cm breiten, 30 bis 45 cm langen Streifen einer Gutta-Percha-Platte einen Reifen auf die Weise, dass man die durch Erwärmen erweichten Enden des Streifens aneinander schweisst. Diesen Reifen überspannt man auf der einen Seite mit Pergamentpapier, indem man eine grössere Scheibe des nassen Papiers über denselben legt, das Ueberstehende an die Seitenwand drückt und mittelst Bindfaden festbindet. Nachdem das Papier trocken geworden, muss man durchaus untersuchen, ob es dicht ist, nicht kleine Löcher hat. Man giesst

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXI, S. 1.

dazu in das entstandene siebförmige Gefäss Wasser und sieht zu, ob dies hier und da durchsickert. Solche Stellen bezeichnet man mit Bleistift, be-

Fig. 17.



streicht sie dann mit concentrirter Eiweisslösung und erwärmt sie bis zum Gerinnen des Eiweisses; dadurch werden die Löcher verstopft.

Ueber die Anwendung des Dialysators braucht dem Obigen nur wenig hinzugefügt zu werden. Man stellt den Dialysator auf Wasser, in einem passend grösseren Gefässe (siehe Fig. 17), und giesst die zu dialysirende Flüssigkeit, oder verdünnte Masse in denselben. Je dünner die Flüssigkeitsschicht im Dialysator ist und je grösser die Menge des Wassers ausserhalb des Dialysators, desto rascher und vollständiger findet die Abscheidung der Krystalloide statt, desto rascher und vollständiger gehen dieselben aus dem Dialysator durch die Membran nach Aussen. Bei einem Versuche Graham's, wo eine Lösung von arseniger Säure in eiweisshaltigem Wasser dialysirt wurde, die Lösung im Dialysator 5 mm hoch stand und das Wasser, ausserhalb desselben, das 20fache Volumen der Lösung betrug, waren nach 24 Stunden 85 Procent der arsenigen Säure in das Wasser übergegangen. Ein so grosses Volumen Wasser zu nehmen, ist im Allgemeinen nicht rathsam, besser ist es, etwa das Vierfache vom Volumen der zu dialysirenden Flüssigkeit in das äussere Gefäss zu bringen und es von Zeit zu Zeit, etwa alle 12 Stunden, durch neues Wasser zu ersetzen.

Selbst in dem Falle, dass Speisen und Contenta nur auf Arsen zu untersuchen seien, wird durch die Dialyse nicht viel gewonnen. In der resultirenden Flüssigkeit, dem Diffusate, muss das Vorhandensein von Arsen nachgewiesen werden und dies kann mit völliger Sicherheit nur auf die Weise geschehen, dass man das Diffusat so weiter bearbeitet, wie die durch Behandeln der zu untersuchenden Substanzen mit Salzsäure

und chlorsaurem Kalium resultirende Flüssigkeit. Beim Vorhandensein von grösseren Mengen arseniger Säure wird allerdings aus dem mit Salzsäure angesäuerten Diffusate ohne Weiteres durch Schwefelwasserstoff Schwefelarsen gefällt werden, aber dies ist nicht völlig frei von organischen Substanzen. Das Diffusat unmittelbar in den Wasserstoffapparat zu bringen, um Arsenspiegel zu erhalten, kann wegen des Vorhandenseins von organischen Substanzen und dem eventuellen Vorhandensein von anderen störenden Verbindungen (z. B. Salpetersäure-Salzen) auch nicht empfohlen werden.

Ebenso verhält es sich bei der Untersuchung auf Alkaloide. Das Diffusat ist keine reine Lösung des Alkaloids; es muss eingedampft und der Rückstand muss weiter so behandelt werden, wie der Weingeist-Auszug aus den Substanzen. Schon das Verdampfen einer so grossen Menge von Flüssigkeit ist lästig. Ich habe Pikrotoxin enthaltendes Bier durch Dialyse untersuchen lassen; es wurde weniger Pikrotoxin als ohne Dialyse erhalten und das Pikrotoxin war nicht bemerkenswerth reiner.

Dass der Dialyse die Untersuchung auf Blausäure und Phosphor vorangehen muss, wenn kein Fingerzeig auf die Natur des Giftes hinweist, und dass man, wenn kein metallisches Gift in dem Diffusate gefunden ist, doch noch nicht sagen kann, es habe eine Vergiftung mit solchen Giften nicht stattgefunden, brauchte kaum gesagt zu werden. Schwefelmetalle gehen nicht in das Diffusat ein, und auch wohl nicht die Metalle aus Verbindungen, wie sie manche Metallsalze mit Proteinstoffen bilden, z. B. Sublimat. Man muss also jedenfalls den Rückstand im Dialysator auch noch untersuchen.

Untersuchung auf Alkohol und Chloroform.

Den Alkohol im Körper nachzuweisen, im Falle des Todes durch übermässigen Genuss geistiger Getränke, oder des Todes im trunkenen Zustande, wird fast immer mehr interessant als wichtig sein. Die Nachweisung muss stets gelingen, wenn die Untersuchung bald nach dem Tode ausgeführt werden kann und wenn die zu untersuchenden Massen oder Substanzen (Mageninhalt, Lungen u. s. w.) in gut verschlossene Gefässe gegeben wurden. Gefässe, deren Mündung so weit ist, dass sie sich nicht verstöpseln lässt, müssen mit nasser Thierblase oder Pergamentpapier überbunden werden.

Der Geruch der zu untersuchenden Masse ist zunächst zu berücksichtigen und die Reaction zu ermitteln. Der Mageninhalt der in Trunkenheit Verstorbenen reagirt meistens stark sauer von Essigsäure und riecht sauer.

Die Abscheidung des Alkohols geschieht durch Destillation, nachdem die saure Reaction vorsichtig durch kohlensaures Natrium abgestumpft worden ist. Man lasse die Masse eher noch ein wenig sauer, als dass man sie alkalisch mache. Die Destillation wird im Wasserbade (oder einem Chlorcalciumbade oder Paraffinbade, Seite 14) aus einer tubulirten Retorte oder einem Kolben bewerkstelligt unter Anwendung eines Kühlapparats mit gläserner Röhre. Sollte es nicht möglich sein, die Masse, ohne weiteres, oder zerkleinert, in die Retorte oder den Kolben zu bringen, so rührt man dieselbe mit Wasser an, presst das Flüssige ab und verwendet dies zur Destillation. Wie viel abzudestilliren ist, muss dem Tacte des Arbeitenden überlassen bleiben; $^1/_8$ bis $^1/_6$ der Masse wird stets genug sein.

Das erhaltene Destillat wird über wasserentziehende Substanzen rectificirt, aus dem Wasserbade. Man giebt das Destillat in eine kleine tubulirte Retorte, einen kleinen Kolben oder eine Kochflasche, und schüttet reichlich trocknes kohlensaures Kalium oder Chlorcalcium hinzu und destillirt nach einiger Zeit. Dass auch hierbei ein Kühlapparat angewandt wird, versteht sich wohl von selbst, eben so, dass dieser Kühlapparat ein passend kleinerer sein muss. In Ermangelung eines solchen benutzt man eine

mehrere Fuss lange, einige Linien weite, dünnwandige Glasröhre, die mit Papier umwickelt ist, das fortwährend durch aufliessendes Wasser benetzt wird. Die Röhre ist unten abwärts gebogen, so dass sie in die Vorlageflasche hineintritt und ist, begreiflich, nach dieser hin geneigt. Wie viel abzudestilliren ist, muss wiederum dem Tacte des Arbeitenden überlassen bleiben.

In dem Destillate wird sich nun der Alkohol fast immer schon durch den Geruch erkennen lassen. Durch Wägung in einem Fläschchen bestimmt man das specifische Gewicht, woraus sich der Betrag des Alkoholgehalts ergiebt.

Das Destillat, in einem Platinlöffel erhitzt, entzündet sich, wenn auch nur wenig Alkohol darin vorhanden ist.

Giebt man zu dem alkoholhaltigen Destillate etwas Schwefelsäure und ein wenig chromsaures Kalium und erhitzt man, so erfolgt Desoxydation der Chromsäure zu Chromoxyd, die gelbe Farbe der Flüssigkeit geht in eine grüne oder grünliche über. Zugleich zeigt sich der Geruch nach Aldehyd.

Wird das Erhitzen des Destillats mit Schwefelsäure und chromsaurem Kalium in einer kleinen Retorte vorgenommen, so sammelt sich in der kleinen gut gekühlten Vorlage eine aldehydhaltige Flüssigkeit, die mit Natronlauge erwärmt sich gelb oder bräunlich färbt und dabei den charakteristischen Zimmtgeruch des sogenannten Aldehydharzes annimmt.

Vermischt man das alkoholische Destillat mit etwa dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure und fügt man dann ein wenig Essigsäure-Salz hinzu, so tritt beim Erhitzen der charakteristische Essigäthergeruch auf.

Digerirt man nach Carstanjen das weingeistige Destillat in einem Kölbchen mit Platinschwarz bei 40° C., so wird der Weingeist desselben in Essigsäure umgewandelt. Giesst man dann die Flüssigkeit von dem Platin ab, neutralisirt sie mit kohlensaurem Natrium und dunstet sie ein, so bleibt essigsaures Salz zurück, welches beim Erhitzen mit arseniger Säure den bekannten Kakodylgeruch (Seite 95) entwickelt.

Giebt man zu der auf Alkohol zu prüfenden Flüssigkeit einige Körnchen Jod und so viel concentrirte Kalilauge, als zur Herstellung einer farblosen Lösung erforderlich ist (nicht mehr), so bildet sich bei gelindem Erwärmen ein citrongelber Niederschlag von Jodoform, welcher unter dem Mikroskope betrachtet aus sechsseitigen Täfelchen, zuweilen auch aus sechsstrahligen Sternen besteht; bei geringem Gehalt der Flüssigkeit an Weingeist entsteht der Niederschlag erst nach mehrstündigem Stehen (Lieben). Die Reaction ist äusserst empfindlich [1]), aber nicht charakteristisch, da eine Menge anderer flüchtiger Körper, z. B. Aceton, Aldehyd, die Reaction geben.

[1]) Die Reaction lässt nach Lieben noch 1 Thl. Alkohol in 2000 Thln. Wasser erkennen.

Es ist wohl kaum nöthig zu sagen, dass durch die vorstehenden Reactionen der Alkohol auch in einem bei der Untersuchung auf Blausäure und Phosphor resultirenden alkoholhaltigen Destillate nachgewiesen wird, wenn die Nachweisung nöthig sein sollte (Seite 16).

Morin theilt einen Fall mit, wo sich bei der Section eines Mannes, der sich im Zustande der Trunkenheit ertränkt hatte, ein starker Aethergeruch zeigte. Der Mageninhalt wurde destillirt, nach Neutralisation mit zweifach kohlensaurem Natrium; es resultirte ein leicht opalisirendes Destillat von sehr bemerkbarem Aethergeruche. Das Destillat, in einer Flasche mit kohlensaurem Kalium versetzt, bis sich nichts mehr von diesem löste, gab beim ruhigen Hinstellen eine dünne Flüssigkeitsschicht von Aethergeruch, welche brennbar war. Morin meint, dass sich der Alkohol unter Umständen im Magen in Aether verwandle.

Die Abscheidung des Chloroforms wird wie die des Alkohols bewerkstelligt. Bei Gegenwart grösserer Mengen von Chloroform gehen diese in Form von Oeltropfen mit den Wasserdämpfen über; lässt man das Destillat in einem unten spitz zulaufenden Röhrchen stehen, so sammelt sich das Chloroform am Boden des Röhrchens an. Die darüber stehende Flüssigkeit lässt sich mit Hülfe einer Saugpipette entfernen, das Chloroform in Weingeist lösen und wie unten gezeigt werden wird, weiter prüfen. Sind nur geringe Mengen von Chloroform vorhanden, so lösen sich diese in dem gleichzeitig übergehenden Wasser auf. Das Destillat besitzt natürlich den charakteristischen Chloroformgeruch und einen eigenthümlichen süsslichen Geschmack.

Die kleinsten Mengen von Chloroform lassen sich auf folgende Weise erkennen. Man bringt die auf Chloroform zu prüfende Flüssigkeit in einen kleinen Kolben oder eine Kochflasche und befestigt in deren Mündung, mittelst eines durchbohrten Korks, eine rechtwinklig gebogene, verhältnissmässig weite Glasröhre aus schwer schmelzbarem Glase. Man erwärmt nun die Flüssigkeit, während eine Stelle des horizontalen Schenkels der Glasröhre mittelst einer Lampe zum anfangenden Glühen erhitzt ist. Das entweichende Chloroform wird an der glühenden Stelle zerlegt in Kohle, Salzsäure und Chlor und ein mit Jodkaliumkleister bestrichener Streifen Papier, den man in die Mündung der Röhre geschoben hat, wird gebläut. Dass die Färbung wieder verschwindet, wenn Chlor im Ueberschusse zu dem Papiere kommt, versteht sich von selbst; ich will aber darauf aufmerksam machen, dass die Färbung gar nicht zum Vorschein kommt, wenn man die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und dann den Papierstreifen in die Röhre schiebt. Da nämlich Kleister, welcher von Jod geblänt ist, bei Siedhitze entfärbt wird, so kann Kleister bei Siedhitze durch Jod nicht blau werden. Die bei der Zerlegung des Chloroforms auftretende Salzsäure kann man in Wasser auffangen und in demselben durch Silberlösung nachweisen.

Zur Nachweisung des Chloroforms in der alkoholischen Lösung (s. oben)

eignet sich vor Allem die von A. W. Hofmann angegebene Reaction, welche auf dem Verhalten des Chloroforms zu den Monaminen bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd beruht, wobei das Chloroform die Bildung eines Isonitrils veranlasst, welches sich durch seinen penetranten Geruch zu erkennen giebt. Man mischt in einem Probirröhrchen eine alkoholische Lösung von Kaliumhydroxyd mit einigen Tropfen Anilin [1]), fügt die zu prüfende alkoholische Lösung von Chloroform hinzu und erwärmt ganz gelinde. Ist Chloroform vorhanden, so erfolgt bald eine heftige Reaction, bei welcher sich der höchst widerwärtige Geruch des Isobenzonitrils (Isophenylcyanürs) entwickelt. Die Reaction giebt nach Hofmann noch 1 Thl. Chloroform in 5000 bis 6000 Thln. Alkohol zu erkennen [2]).

Erwärmt man eine Probe des wässerigen Destillates oder der alkoholischen Lösung des Chloroforms mit einer alkalischen Kupfersalzlösung [3]), so findet nach einiger Zeit Abscheidung von rothem Kupferoxydul statt.

Verfügt man über eine nicht zu geringe Menge von Chloroform, so kann man endlich auch die folgende Reaction anstellen. Man erhitzt die alkoholische Lösung desselben mit einer weingeistigen Lösung von Ammoniak und Kaliumhydroxyd einige Minuten im Wasserbade; es bildet sich Cyankalium, welches dann, wie oben (Seite 22) ausgeführt wurde, durch die Berlinerblau-Reaction nachzuweisen ist. Die wässerige Lösung giebt wegen ihres zu geringen Gehaltes an Chloroform die Reaction nicht.

---

[1]) Jedes andere primäre Amin, z. B. Aethylamin, leistet dieselben Dienste.

[2]) Bromoform, Jodoform geben dieselbe Reaction; es liegt auf der Hand, dass auch alle diejenigen Körper, welche durch Kaliumhydroxyd unter Bildung von Chloroform zerlegt werden, z. B. Chloral, unter den oben angegebenen Umständen Isonitril liefern. Das neuerdings als Anästheticum angewandte Chloräthyliden (gechlortes Chloräthyl, isomer mit Aethylenchlorür) giebt die Reaction nicht.

[3]) Die Kupfersalzlösung erhält man durch Vermischen einer Lösung von Kupfervitriol mit einer Lösung von Weinsäure und Uebersättigung der Flüssigkeit mit Kalilauge. Die Flüssigkeit darf beim Uebersättigen kein Kupferhydroxyd abscheiden. Findet auf Zusatz der Kalilauge Abscheidung von Kupferhydroxyd statt, so fehlt es an Weinsäure. Sehr gut eignet sich auch für den Versuch die Fehling'sche Lösung (Seite 60, Anm. 1). Die Lösung darf natürlich beim Erhitzen für sich kein Kupferoxydul abscheiden. Wie das Chloroform, so reduciren begreiflich auch alle diejenigen Körper die Kupferlösung, welche beim Erwärmen mit Kali Chloroform liefern, z. B. Chloral, Trichloressigsäure.

Erkennung der Blutflecken.

Nach einem Morde ist es bisweilen von höchster Wichtigkeit, zu entscheiden, ob Flecken auf Kleidungsstücken, auf dem Fussboden, auf einem Messer, Beile u. s. w. Blutflecken sind oder nicht, und auch in anderen Fällen kann der Nachweis, Flecken rühren von Blut her, als Indicium dienen [1]). Dass die Erkennung von Flecken als Blutflecken unter manchen Umständen leicht sein werde, unter anderen Umständen mehr oder weniger schwierig sein müsse, ja unmöglich sein könne, leuchtet ein, wenn man berücksichtigt, wo und wie sich die Flecken vorfinden können. Die Flecken können frisch oder alt sein, es kann versucht sein, sie durch kaltes oder heisses Wasser zu beseitigen, das Zeug kann ungefärbt oder gefärbt sein, der Fussboden kann Holz, Stein oder Erde, das eiserne Instrument blank oder rostig sein.

Bis vor etwa funfzehn Jahren war man in Bezug auf die Erkennung von Blutflecken fast ausschliesslich auf chemische Reactionsmittel angewiesen, deren Natur und Benutzung sich darauf gründete, dass das Blut einen rothen, eisenhaltigen Farbstoff und Proteinsubstanzen enthält. Man sah zu, ob sich, durch Wasser oder alkalisches Wasser, aus den Flecken ein röthlicher Auszug erhalten liess oder nicht; ob der Auszug die Reactionen einer proteinhaltigen Flüssigkeit gab, oder nicht; ob Eisen vorhanden, oder nicht; man versuchte die Bildung von Cyankalium, wobei man wohl beachten musste, dass Wolle, Seide, stickstoffhaltige organische Substanzen überhaupt, die Bildung von Cyankalium veranlassen. Aus der ganzen Reihe bejahender Reactionen dieser Art zog man nun den Schluss, die Flecken seien Blutflecken. An einem specifischen Erkennungsmittel des Bluts fehlte es, wenn es nicht etwa möglich war, das Vorhandensein von Blutkörperchen durch das Mikroskop nachzuweisen.

Seit jener Zeit haben sich die Verhältnisse sehr zu Gunsten der Sache geändert; wir besitzen jetzt ein Erkennungsmittel des Bluts, das

---

[1]) Ein solcher Fall ist z. B. der folgende. Es war ein Hammel gestohlen und das Thier an Ort und Stelle abgekehlt worden. An dem Taschenmesser und der Kleidung des des Diebstahls verdächtigen Individuums wurden Flecken als Blutflecken erkannt.

eben so charakteristisch als empfindlich ist, durch welches also die kleinsten Mengen Blut mit der grössten Sicherheit zu erkennen sind. Es war Teichmann, welcher die interessante Entdeckung machte, dass durch Behandeln von Blut mit concentrirter Essigsäure eigenthümliche rothbraune Krystalle erhalten werden können, welche man anfangs nach ihrem Entdecker Teichmann'sche Blutkrystalle nannte, jetzt aber ganz allgemein als Häminkrystalle oder Hämin bezeichnet. Hoppe-Seyler, welcher sich am eingehendsten mit dem Studium des Hämins beschäftigt hat, fasst dasselbe als eine salzartige Verbindung des Hämatins, eines aus dem rothen Blutfarbstoff, dem Hämatokrystallin (Hämoglobin), unter der Einwirkung verschiedener Agentien neben Eiweissstoffen und flüchtigen Fettsäuren entstehenden eisenhaltigen Pigmentes, mit Salzsäure, als salzsaures Hämatin auf. Brücke zeigte, dass sich auf dies Verhalten des Bluts die empfindlichste Probe für Blut gründen lasse. Erhitzt man nämlich die kleinste Menge Blutsubstanz (getrocknetes Blut oder eingedampften Wasserauszug aus trocknem Blut, aus Blutflecken) mit concentrirter Essigsäure (Eisessig der Officinen) und verdampft man die Lösung, so zeigen sich im Rückstande, unter dem Mikroskope, bei hinreichender (etwa 300maliger) Vergrösserung, die fraglichen, in Fig. 18 und 19 abgebildeten Krystalle [1]).

Fig. 18.

Fig. 19.

Begreiflich hat man nun mit der grössten Sorgfalt ermittelt, wie operirt werden muss, um die Krystalle sicher zu erhalten. Ehe ich die vorgeschlagenen Verfahren beschreibe, mag das Folgende gesagt werden.

Trocknet Blut auf Zeug ein, so ertheilt es dem Zeuge Steifigkeit. Auf ungefärbtem Zeuge erscheinen Blutflecken hell carmoisinroth oder mehr oder weniger dunkel rothbraun oder schwarzbraun, um so dunkler, je dicker und älter sie sind; ebenso auf Holz und Stein. Sind die Flecken an wenig oder gar nicht durchlassenden Gegenständen eingetrocknet und nicht mehr sehr frisch, so ist die Oberfläche derselben gewöhnlich rissig; die Risse sind mehr oder weniger tief, verlaufen meistens geradlinig, entweder einander parallel oder häufiger sich in verschiedenen Richtungen durchkreuzend. Dickere Blutflecken zeigen keinen muscheligen, sondern einen zackigen Bruch. Ist der Fleck frisch und hat er recht trocken gelegen, so erscheint seine Oberfläche mehr oder weniger glänzend, zuweilen sogar spiegelnd (Struve). Trockneten die Flecken rasch an porösen, durchlassenden

[1]) Nach Bojanowsky; Fig. 18 aus frischem Blut; Fig. 19 aus alten Blutflecken.

Gegenständen ein, waren sie ungünstigen, zersetzenden Einflüssen (der Luft, Feuchtigkeit, grellem Lichte u. a. m.) ausgesetzt gewesen, befanden sie sich längere Zeit an getragenen Kleidungsstücken oder an gebrauchten Geräthen, oder versuchte man sie durch Schaben oder Waschen zu entfernen, so bieten sie selbstverständlich ein mehr oder weniger abweichendes Bild dar. Aus Zeug schneidet man die Flecken für die Untersuchung heraus; von Holz nimmt man sie vorsichtig mit einem scharfen Meissel oder Messer ab; von Stein oder Eisen schabt man sie sorgfältig ab.

Bringt man die von Blut durchdrungene Substanz oder das Abgeschabte in ein wenig kaltes Wasser, in einem Porzellanschälchen, so weicht das Blut auf, wenn es nicht durch heisses Wasser geronnen ist, es entstehen röthliche oder bräunliche Streifen oder Wolken, um so rascher, je frischer das trockne Blut ist. Flecken auf Zeug, Holz verschwinden dabei mehr oder weniger vollständig. Der Auszug, verdunstet, giebt einen rothbraunen oder braunen Rückstand.

Nun zur Darstellung der Häminkrystalle. Nach Hoppe-Seyler lässt man den mit einigen Tropfen kalten Wassers bereiteten, von Fasern und dergleichen möglichst freien Auszug aus Flecken u. s. w. in einem Uhrglase eintrocknen, an einem staubfreien Orte. Auf den Rückstand bringt man ein Körnchen Kochsalz, so klein, dass man es kaum sieht, tröpfelt 6 bis 8 Tropfen concentrirteste Essigsäure darauf, reibt nöthigenfalls mit einem dünnen Glasstäbchen etwas zusammen, erhitzt nach erfolgter Lösung schnell einmal über einer kleinen Flamme und lässt dann die Lösung auf einem schwach erwärmten Wasserbade allmälig verdunsten. Den Rückstand, der nicht mehr nach Essigsäure riechen darf, untersucht man unter dem Mikroskope. Resultat ausgezeichnet.

Nach Anderen, z. B. Brücke, werden die Flecken, oder das Abgeschabte, mit etwas concentrirtester Essigsäure in einem Glasröhrchen aufgekocht; von der abgegossenen oder abfiltrirten Lösung werden einige Tropfen auf einem Uhrglase, nachdem eine Spur Kochsalz zugegeben ist, bei 40 bis 80° C. zur Trockne verdampft; der Rückstand wird mikroskopisch untersucht. Es macht bei diesem Verfahren keinen Unterschied, ob das Blut geronnen oder nicht geronnen ist.

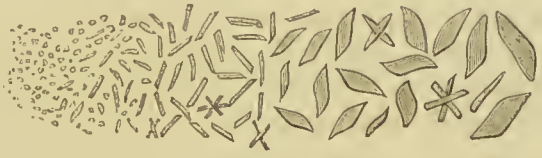
Erdmann hat gezeigt, dass sich die ganze Operation der Darstellung der Häminkrystalle auf dem Objectglase ausführen lässt und ich kann versichern, dass wer einmal auf diese Weise gearbeitet hat, nicht leicht mehr auf andere Weise arbeiten wird. Der Erfolg des Erdmann'schen Verfahrens muss wunderbar genannt werden. Man bringt das zu Untersuchende (was von einem Flecken abgekratzt werden kann, oder die befleckte Faser selbst, oder eingedampften Auszug) auf das Objectglas, fügt eine Spur Kochsalz zu, legt ein Deckglas darüber, lässt mittelst eines Glasstabes einen Tropfen concentrirte Essigsäure zufliessen (er zieht sich durch Capillarität zwischen die beiden Gläser), erhitzt über einer sehr kleinen Spiritusflamme oder Gasflamme, so dass die Blutsubstanz gelöst wird, und lässt dann, das Glas höher über die Flamme haltend, verdunsten.

Von Zeit zu Zeit untersucht man nun mikroskopisch; war auch nur die kleinste, kaum sichtbare Menge Blutsubstanz vorhanden, so kommen die kleinen zarten Häminkrystalle sicher zum Vorschein. Man wende ein gutes Mikroskop mit mindestens 300maliger Vergrösserung an.

Ich halte es für das Wichtigste bei dem Erdmann'schen Verfahren, dass die Lösung nicht zur Trockne verdampft werde. Sollten die Krystalle nicht sogleich auftreten, so lasse man sich nicht abschrecken, man füge wiederholt einen Tropfen Essigsäure zu und verdampfe. Eine Ursache, dass Krystalle nicht sogleich entstehen, ist grosse Dichtheit, Trockenheit der Blutsubstanz und zu rasches Verdunsten der Essigsäure. Man muss dem Lösungsprocesse Zeit gönnen und es ist deshalb rathsam, die Essigsäure erst einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur einwirken zu lassen, damit die Blutsubstanz erweiche und die erhaltene Lösung allmälig verdunsten zu lassen.

Am leichtesten und schönsten habe ich die Krystalle stets erhalten, wenn sich auf dem Objectglase ein wenig ungelöste oder unlösliche Substanz befindet, wo dann begreiflich das Deckgläschen klafft, nicht dicht aufliegt [1]). Es zieht sich dann die Flüssigkeit, während des Verdampfens, durch Capillarität nach der Berührungsstelle der Gläser, hier eine mehr oder weniger gefärbte Schicht bildend. An dieser Stelle entstehen und finden sich dann die Krystalle. Was für Grössen und Gestalten vorkommen, zeigt die nachstehende, vom Herrn Forstrath Hartig gezeichnete Fig. 20 (300malige Vergrösserung). Wie ein Blick auf die Abbildung

Fig. 20.



zeigt, treten die Häminkrystalle in sehr mannigfachen Formen und in sehr verschiedener Grösse auf; alle aber gehören, soweit sie bis jetzt untersucht sind, dem rhombischen Systeme an. Die gewöhnlichsten Formen sind die hanfkornförmigen Krystalle, seltener treten Krystalle auf, deren Form der eines Paragraphenzeichens ähnelt und am seltensten werden die rhombischen Plättchen mit deutlich ausgeprägten Winkeln erhalten, welche Fig. 18 und 19 darstellen. Diese Plättchen liegen häufig kreuzweise über einander; meistens besteht jedes Kreuz aus zwei, seltener aus mehreren Krystallen. Aus geringen Mengen von Blut fallen die Krystalle gewöhnlich sehr klein aus, ebenso beim raschen Verdunsten ihrer Lösung in Essigsäure. Sie sind meistens opak, nur die ganz dünnen lassen das Licht durch und erscheinen im durchfallenden Lichte

[1]) Exner empfiehlt ein Haar zwischen Objectglas und Deckgläschen zu legen.

betrachtet, braun. In Wasser suspendirt oder in anderen ungefärbten Flüssigkeiten (z. B. Essigsäure) erscheinen sie violettgrau, metallglänzend und bei der Bewegung stark glitzernd. Sie sind doppelt-brechend. Betrachtet man einen durchsichtigen Häminkrystall (er muss auf der breiten Seite liegen) unter dem Mikroskope durch ein Nicol'sches Prisma, so erscheint er dunkelbraun oder schwarz, wenn die Schwingungsrichtung des Prismas mit der Makrodiagonale des Rhombus zusammenfällt, hellgelbbraun, wenn seine Schwingungsrichtung mit der Brachydiagonale des Rhombus coincidirt (Rollet). Die Häminkrystalle sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (z. B. in Wasser, Weingeist, Aether) vollkommen unlöslich, sie lösen sich in rauchender Schwefelsäure, Salpetersäure und namentlich in Alkalien auf. In kalter Essigsäure sind sie so gut, wie unlöslich.

Lässt man mittelst eines dünnen Glasstäbchens zu dem mikroskopischen Präparate einen Tropfen mässig concentrirter Kalilauge fliessen, so verschwinden die Krystalle und man erhält eine dichroitische, in dünner Schicht grün, in dickerer Schicht roth erscheinende Lösung (siehe unten).

Die Häminkrystalle können wohl nicht mit anderen Krystallen verwechselt werden; man überzeuge sich indess doch durch das Mikroskop, ehe man das Object mit Essigsäure erhitzt, dass in demselben Krystalle nicht vorhanden sind. Aus mit Indigo gefärbtem Zeuge werden (nach Brücke) durch Behandlung mit Essigsäure auch Krystalle erhalten. Diese sollen sich aber von den Häminkrystallen durch ihre blaue Farbe und abweichende Krystallform unterscheiden.

Der Zusatz von Kochsalz bei der Darstellung der Häminkrystalle ist nicht durchaus nothwendig, wenn das Blut nicht durch Auswaschen von seinen salzartigen Bestandtheilen befreit ist, aber es ist doch rathsam, weil nie nachtheilig, denselben zu machen. Etwa sich zeigende farblose Kochsalzkrystalle sind leicht zu unterscheiden und durch Wasser zu entfernen.

Die Häminkrystalle geben, wie gesagt, ein specifisches Erkennungsmittel des Bluts ab. Glückt die Darstellung derselben, so kann man mit der grössesten Bestimmtheit den fraglichen Fleck als einen Blutfleck ansprechen, auch wenn wegen Mangels an Substanz andere Reactionen mit demselben nicht angestellt werden können. Man muss die Häminkrystalle deshalb vor Allem zu erhalten suchen, wenn man nur über geringe Mengen von Substanz zu verfügen hat. Indessen gelingt ihre Darstellung aus Blutflecken doch nicht in allen Fällen, so dass man aus dem Nichterhalten derselben nicht mit Bestimmtheit den Schluss ziehen darf, dass der fragliche Fleck kein Blutfleck sei. Ist das Blut einige Zeit mit verwesenden oder faulenden organischen Stoffen in Berührung gewesen und in Folge dessen gründlich zersetzt worden, so ist es nicht immer möglich, aus demselben die Krystalle darzustellen (Preyer [1]). Ebenso

[1]) Die Blutkrystalle. Jena 1871, S. 112 u. flgd.

wenig gelingt die Darstellung der Krystalle, wenn das Blut Gegenständen anklebt, die mit dem Hämatin in Wasser unlösliche Verbindungen eingehen, wogegen das Alter frisch eingetrockneter Blutflecken für das Gelingen der Probe gleichgültig ist (Gorup-Besanez).

Sind Häminkrystalle erhalten worden, so kann man durch folgende Reactionen das Vorhandensein von Blut weiter bestätigen.

Giebt man in ein Glasröhrchen etwa einen halben oder ganzen ebem ozonisirtes Terpentinöl [1]) und etwa eben soviel Guajactinetur, und fügt man dann ein wenig Blutsubstanz hinzu (getrocknetes Blut oder befleektes Zeug, oder Abgeschabtes, oder Auszug), so kommt beim Schütteln eine hellblaue Färbung zum Vorschein und die sich ausscheidende Tinetur ist tief blau. Das Guajac zu der Tinetur muss aus dem Innern eines Stückes Harz genommen werden und die Tinetur muss bis zur bräunlichgelben Färbung durch Weingeist verdünnt sein, sie darf nicht braun sein. Stellen auf Zeug, von denen man Blutflecken durch kaltes Wasser möglichst entfernt hat, werden noch blau, wenn man sie mit ozonisirtem Terpentinöl und Guajactinetur befeuchtet (van Deen). Die Reaction ist äusserst empfindlich, aber leider wird sie ausser durch Blutkörperchen auch durch andere Substanzen hervorgebracht, z. B. durch Eisenvitriol, essigsaures Eisenoxyd, Eisenchlorid, mit welchen man einen Gegenversuch machen kann [2]).

Hat man aus den Flecken u. s. w. mit kaltem Wasser einen Auszug erhalten (siehe oben) und erhitzt man denselben in einem Glasröhrchen, so verschwindet die röthliche oder bräunliche Färbung, er wird opalisirend und es scheiden sich auch wohl grauweisse Flocken von geronnenem Eiweiss aus [3]). Setzt man dann einen oder einige Tropfen des Millon'schen Reagens hinzu [4]) und erwärmt man, so nehmen die Flocken eine mehr oder weniger rein ziegelrothe oder bräunlichrothe Farbe an. Gleich gefärbte Flocken treten auf, wenn man den Auszug ohne Weiteres mit dem Reagens versetzt und erwärmt.

Salpetersäure scheidet aus dem Auszuge weissliche Flocken ab, welche beim Erhitzen in der Flüssigkeit eine mehr oder weniger rein gelbe Farbe annehmen.

---

[1]) Terpentinöl, welches längere Zeit in einem Glase mit nicht absolut dicht schliessendem Glasstöpsel aufbewahrt wurde, ist ozonisirt; es entfärbt Wasser, das durch Indigolösung schwach gebläut ist, beim Schütteln damit.

[2]) Auch gegerbtes Leder und Flanell sollen nach Hünefeld mitunter nach längerer Einwirkung schwach bläuen.

[3]) Verfügt man nur über sehr geringe Mengen von Flüssigkeit, so stelle man den Versuch (und auch die weiteren Versuche) in einem kleinen Uhrschälchen oder auf einem Objectgläschen an und beobachte die Erscheinungen mittelst der Loupe. Die Reagentien bringe man in entsprechender Menge mittelst eines dünnen Glasstäbchens in die zu untersuchende Lösung.

[4]) Man erhält dies höchst empfindliche und charakteristische Reagens auf Proteinstoffe, durch Auflösen von Quecksilber in kalter rother rauchender Salpetersäure und Verdünnen der Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser.

Chlorwasser färbt den Auszug zuerst grünlich, bald tritt Entfärbung ein und es entstehen, besonders beim Erwärmen, weisse Flecken.

Macht man den Auszug mit Ammoniak oder Kalilauge schwach alkalisch, fügt dann Gerbstofflösung (Lösung von Tannin, Gerbsäurelösung) und schliesslich Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaction hinzu, so entsteht eine braune Fällung, welche aus einer Verbindung des Hämatins mit Gerbsäure besteht. Die geringsten Spuren von Blutfarbstoff lassen sich auf diese Weise noch leicht und vollständig abscheiden. Diese Gerbsäurevorbindung eignet sich vorzüglich zur Darstellung von Häminkrystallen (Struve). Zu dem Ende reinigt man den Niederschlag, nachdem er sich vollständig (in einem spitz zugehenden Gläschen) abgesetzt hat — die Flüssigkeit muss farblos sein — durch Decantiren, bringt ihn dann auf ein Filter, lässt abtropfen, streicht den nunmehr breiigen Niederschlag auf ein Glastäfelchen und trocknet ihn bei gewöhnlicher Temperatur. Selbst geringe Mengen desselben geben auf die oben beschriebene Weise mit Essigsäure behandelt eine reichliche Anzahl der schönsten Häminkrystalle.

Nicht weniger empfindlich ist die folgende von Gunning aufgefundene Reaction. Fügt man zu dem Auszuge eine Lösung von essigsaurem Zink, so wird der in demselben enthaltene Blutfarbstoff rasch und vollständig als Zinkverbindung in Gestalt eines flockigen röthlichen Niederschlags ausgefällt. Auch dieser Niederschlag eignet sich vortrefflich zur Darstellung von Häminkrystallen. Man behandelt ihn zu diesem Zwecke genau so wie den Gerbsäure-Niederschlag [1]).

Giebt man zu dem Auszuge einige Tropfen Essigsäure und fügt man dann einen Tropfen Blutlaugensalzlösung hinzu, so entsteht eine weisse Trübung oder Fällung.

Die beim Erhitzen des Auszugs ausgeschiedenen Flocken von Eiweiss, lösen sich auf Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge; Chlorwasser und Salpetersäure fällen aus dieser Lösung wiederum weisse Flocken. Bei nicht zu geringem Gehalte der Lösung an Blutfarbstoff erscheint dieselbe bei durchfallendem Lichte grünlich, bei reflectirtem Lichte röthlich, sie zeigt den Dichroismus einer alkalischen Hämatinlösung (siehe oben).

Uebergiesst man den braunen glänzenden Rückstand, welcher beim Verdampfen des fraglichen Auszugs in einem Porzellanschälchen bleibt, mit Chlorwasser und verdampft man, so resultirt ein farbloser Rückstand, welcher, wenn nöthig nach Zusatz von etwas Wasser, durch Rhodankalium röthlich gefärbt wird (Eisen des Blutes). Auch blutbeflecktes, mit Wasser

---

[1]) 50 cbcm einer Lösung von 2 Tropfen Blut in 1000 cbcm Wasser, gaben auf Zusatz einer Lösung von essigsaurem Zink einen deutlichen Niederschlag, welcher bei der Behandlung mit Essigsäure Tausende von Häminkrystallen lieferte. Ebenso lieferte der aus 50 cbcm derselben Blutlösung erhaltene Gerbsäureniederschlag zahlreiche Häminkrystalle.

ausgezogenes Leinen, mit Chlorwasser auf beschriebene Weise behandelt, giebt mit Rhodankalium die Reaction auf Eisen.

Gaben die Flecken u. s. w. an kaltes Wasser nichts ab, wie es der Fall, wenn versucht wurde, die Flecken durch kochendes Wasser zu entfernen (wodurch die Proteinstoffe derselben in den geronnenen Zustand übergeführt werden), so behandelt man sie mit Wasser, dem ein wenig Natronlauge zugesetzt ist. Es resultirt eine Lösung, welche durch Salpetersäure, Salzsäure und Chlorwasser weiss gefällt wird und in welcher sich überhaupt die Proteinsubstanzen durch die beschriebenen Reactionen nachweisen lassen. Man berücksichtige dabei, dass die Lösung alkalisch ist. Befinden sich die Flecken auf wollenem Zeuge, so darf man dem Wasser, das zum Ausziehen bestimmt ist, nur sehr wenig Natronlauge zugeben, weil Wolle von Natronlauge gelöst wird. Man kann dann auch ammoniakalisches Wasser anwenden, das auf Wolle nicht wirkt.

Durch die Behandlung mit alkalischem Wasser verlieren die Flecken die Farbe nicht. Lässt man dann auf dieselben Salzsäure einwirken, so löst diese die färbende Substanz auf und verdampft man die Lösung vorsichtig bis zur Trockne, so bleibt ein Rückstand, der durch Blutlaugensalz blau, durch Rhodankalium roth gefärbt wird (Morin).

Befinden sich Flecken auf gefärbten Zeugen und lässt bei der Behandlung des Zeuges mit Wasser, oder alkalischem Wasser, die Farbe ab, so können begreiflich die Reactionen auf Proteinstoffe, welche man in dem Auszuge hervorruft, undeutlich werden. Ebenso kann es sich mit dem Auszuge aus Erde u. s. w. verhalten.

Behandelt man Blutflecken mit heissem schwefelsäurehaltigem Weingeiste, so entsteht eine braune Lösung, welche, durch Natronlauge alkalisch gemacht, den mehrfach erwähnten Dichroismus einer alkalischen Hämatinlösung zeigt, bei durchgehendem Lichte grün, bei auffallendem Lichte roth erscheint. Beim Eindunsten und Verkohlen des Auszuges bleibt eine durch Eisenoxyd roth gefärbte Asche, in deren Lösung in Salzsäure sich das Eisenoxyd durch die bekannten Reactionen nachweisen lässt.

Bluthaltiges Eisenoxyd (Rost) löst sich in verdünnter Natronlauge; die Lösung zeigt Dichroismus. Da das Eisenoxyd mit dem Hämatin eine unlösliche Verbindung eingeht, so erwärme man längere Zeit mit der Natronlauge. Wasser wird nur selten die Lösung herbeiführen.

Beim Erhitzen trockner blutbefleckter Objecte in einem Glasröhrchen kommt der Geruch stickstoffhaltiger verkohlender thierischer Substanzen zum Vorschein (Geruch nach brennenden Federn und Haaren). Selbstverständlich wird dieser Versuch nur angestellt, wenn das befleckte Object nicht schon an und für sich diesen Geruch giebt, wie es z. B. Wolle und Seide thun.

Verdampft man einen mit Wasser oder alkalischem Wasser erhaltenen Auszug aus einem blutbefleckten Objecte, nach Zusatz von etwas reinem kohlensaurem Kalium, trocknet man den Rückstand bei 100° C. vollständig aus und glüht und schmilzt man ihn, bedeckt mit etwas

kohlensaurem Kalium, in einer Glasröhre [1]), mit Hülfe des Löthrohres oder des Gasgebläses anhaltend und stark, so entsteht in Folge des Gehaltes des Blutes an Stickstoff Cyankalium. Schneidet man, nach dem Erkalten, die Röhre über der geschmolzenen Masse ab und wirft man die Masse mit dem Glase in eine Proberöhre in etwas Wasser, worin man einige Körnchen Eisenfeile gebracht hat, so bildet sich bei gelindem Erwärmen Ferrocyankalium (Kaliumeisencyanür, Blutlaugensalz). Die abfiltrirte Flüssigkeit, mit Salzsäure schwach angesäuert, färbt sich dann, auf Zusatz von einem Tropfen Eisenchloridlösung grünlich oder bläulich und lässt allmälig einen Niederschlag von Berlinerblau fallen (Löwe, vergl. Seite 22). Befleckles Zeug kann man erhitzen, bis dasselbe so spröde geworden ist, dass es sich mit kohlensaurem Kalium mengen lässt, das Gemenge glühen etc. (Wiehr). Dass bei diesen Versuchen alle anderen stickstoffhaltigen Substanzen ausgeschlossen sein müssen, versteht sich von selbst. Auch sind stets Gegenversuche mit Stücken nicht befleckten Zeuges anzustellen.

Erhitzt man bluthaltigen Eisenrost mit Kalium oder Natrium in einem Glasröhrchen, behandelt die Schmelze mit Wasser und versetzt die wässerige Lösung mit der Lösung eines Eisenoxyduloxydsalzes (man nehme eine durch Stehen an der Luft theilweise oxydirte Lösung von Eisenvitriol), dann mit Salzsäure, so bildet sich allmälig ein Niederschlag von Berlinerblau. Blutfreier Eisenrost auf dieselbe Weise behandelt, giebt ein negatives Resultat. Da Eisenrost stets Ammoniak enthält, so kann man begreiflich allein aus dem Auftreten von Ammoniak beim Erhitzen desselben keinen Schluss auf vorhandenes Blut ziehen.

Die mikroskopische Untersuchung der Blutflecken ist von beschränkter Anwendbarkeit. Sie führt nur dann zum Ziele, wenn die histiologischen Elemente, die Formelemente des Blutes, die Blutkörperchen, noch in dem Flecken unverändert enthalten sind oder wenigstens durch zweckentsprechende Behandlung des Fleckens wieder sichtbar gemacht werden können, was bei alten Flecken nur selten möglich ist. Die mikroskopische Untersuchung erfordert selbstverständlich eine genaue Bekanntschaft mit den Formelementen des Blutes, sowie eine gewisse Routine in der Handhabung des Mikroskops. Wer diese nicht besitzt, überlasse diesen Theil der Untersuchung einem Physiologen oder einem mit mikroskopischen Arbeiten hinreichend vertrauten Arzte. Ich abstrahire deshalb von einer ausführlichen Anleitung zur mikroskopischen Untersuchung der Blutflecken, und beschränke mich auf einige allgemeine Andeutungen [2]).

[1]) Man nehme schwer schmelzbares Glas, wie man zur Anfertigung der Reductionsröhren für den Marsh'schen Versuch nöthig hat.

[2]) Sehr ausführlich ist dieser Gegenstand in dem vortrefflichen Werkchen: Anleitung zur Untersuchung verdächtiger Flecke für Aerzte und Juristen, deutsche Ausgabe, nach der vom Medicinal-Departement des Ministerii des Innern zu St. Petersburg im Jahre 1870 veranstalteten russischen Ausgabe, St. Petersburg 1871, behandelt worden.

Um die Formelemente eines Blutfleckens zur Wahrnehmung zu bringen, ist es erforderlich, denselben mit Lösungsmitteln zu behandeln.

Zu dem Zwecke legt man ein Splitterchen des Fleckens (eventuell die vom Blute durchdrungene Substanz oder das, was man von dieser abschabte oder abschnitt) auf ein gläsernes Objecttäfelchen, fügt einige Tropfen destillirten Wassers hinzu und beobachtet nun mittelst des Mikroskops anfangs bei schwacher Vergrösserung (80- bis 120fach), später bei stärkerer Vergrösserung (ungefähr 400fach) unausgesetzt und aufmerksam die Reaction, welche das Lösungsmittel auf das Object ausübt. Besteht dasselbe aus Blut, so quillt es, je nach seiner Beschaffenheit (seinem Alter, seiner Dichtigkeit u. a. m.) mehr oder weniger rasch und bedeutend auf. Dabei wird das Präparat lockerer, durchsichtiger und blasser und färbt das Wasser röthlich bis roth. Beim Beginn des Durchsichtigwerdens bemerkt man, dass die Substanz des Objects, welches nunmehr den Anblick eines Netzwerkes darbietet, aus zahlreichen, kleinen, zusammengedrängten, vielfach in einander gesehobenen rundlichen Elementen besteht, welche die meistens mannigfach und in verschiedenem Grade veränderten rothen Blutkörperchen darstellen. Ausser diesen nimmt man in dem Netzwerke eine verhältnissmässig geringe Anzahl grösserer, fein granulöser, ziemlich scharf contourirter, rundlicher Gebilde wahr, welche aus den farblosen oder weissen Blutkörperchen bestehen. Wirkt das Wasser längere Zeit ein, so werden sowohl die rothen, als auch die weissen Blutkörperchen zerstört und es entsteht eine Lösung, in welcher faserige, unregelmässig geformte Theilchen, die aus dem geronnenen Blutfaserstoff, Fibrin, bestehen, sich erkennen lassen, histiologische Elemente jedoch nicht mehr nachgewiesen werden können. Vor der Auflösung verblassen die Contouren der Blutkörperchen mehr und mehr und zuletzt werden die Körperchen so blass, dass man sie nur noch bei starker Vergrösserung und wenn man das Gesichtsfeld beschattet, wahrnehmen kann.

Die weissen Blutkörperchen widerstehen der Einwirkung des Wassers länger als die rothen. Oft findet man dieselben noch vollkommen unverändert, wenn die rothen Blutkörperchen schon vollständig in Folge der Einwirkung des Wassers verschwunden sind.

Fig. 3 auf Tafel 1 stellt ein Körnchen trocknen menschlichen Blutes bei 320facher Vergrösserung dar, welches in Wasser gebracht und in Auflösung begriffen ist. Man sieht das charakteristische Netzwerk und die fein granulösen farblosen Blutkörperchen. Rechts, unten, ist der Auflösungsprocess am weitesten vorgeschritten, das Netzwerk ist verschwunden.

Fig. 4 auf Tafel 1 stellt dasselbe wie Fig. 3 dar, nur ist die Auflösung eine fast vollständige. An Stelle des Netzwerkes ist eine ausserordentlich feine, aus Pünktchen bestehende Substanz — aus den

Residuis der rothen Blutkörperchen bestehend — getreten, in welcher jedoch die weissen Blutkörperchen noch deutlich zu erkennen sind [1]). Vergrösserung 320fach.

Wenn man den Blutfleck mit solchen Flüssigkeiten behandelt, welche nicht wie das Wasser zersetzend auf die histiologischen Elemente des Blutes einwirken, so gelingt es häufig, vorausgesetzt, dass der Fleck noch frisch ist, dieselben mit grösserer Deutlichkeit zur Wahrnehmung zu bringen. Am besten eignen sich hierzu Flüssigkeiten, deren Zusammensetzung sich derjenigen des Blutserums am meisten nähert. Schultze hat vorgeschlagen, sich eine solche Flüssigkeit aus Amniosflüssigkeit (Fruchtwasser) durch Zusatz von so viel Jodtinctur, dass eine weingelbe Farbe entsteht, darzustellen. Vortrefflich eignet sich auch eine Lösung von 30 g Eiweiss, 40 g Kochsalz in 270 g Wasser; auch eine wässerige Lösung von $^1/_2$ Proc. Kochsalz oder von 4 bis 6 Proc. Glaubersalz leistet gute Dienste. Behandelt man den Flecken mit der einen oder anderen dieser Flüssigkeiten, so treten nicht selten die Charaktere der Formelemente und des Fibrins auf das Deutlichste hervor.

Fig. 1 auf Tafel 1 liefert ein Bild von normalen menschlichen Blutkörperchen aus geschlagenem (fibrinfreiem) Aderlassblut bei ungefähr 400 maliger Vergrösserung. Die rothen Blutkörperchen erscheinen theils einzeln, theils zu geldrollenartigen Gebilden vereinigt. Die einzelnen liegen theils auf ihren flachen Seiten, theils auf dem Rande; im ersteren Falle erscheinen sie als kreisrunde Scheiben mit scharfen Contouren; die ovalen Körperchen sind solche, die im Rollen begriffen, ihre Fläche schräg nach oben und unten kehren; kehren sie den Rand nach oben, so stellen sie längliche, schwach bisquitförmige Stäbchen dar. Die Geldrollen erscheinen daher aus solchen Stäbchen zusammengesetzt; steht eine solche Rolle aufwärts, so sieht man nur die obere Fläche des obersten Blutkörperchens, die Ränder und Schatten sind aber wegen der darunter liegenden dunkler und markirter. Je mehr Zellen über einander liegen, desto intensiver erscheinen sie gefärbt. Zwischen den rothen Blutkörperchen sind hier und da einzelne farblose Zellen als runde, blasse, auf der Oberfläche mattgranulöse Körperchen sichtbar; dieses sind die weissen Blutkörperchen.

Fig. 2 auf Tafel 1 soll die Veränderungen darstellen, welche die Blutkörperchen beim Verdunsten der Flüssigkeit, in welcher sie suspendirt sind, zeigen. Die Volumverminderung, welche die Folge des bei dem Eintrocknen stattfindenden Wasserverlustes ist, documentirt sich am häufigsten in einer sägeartigen Kerbung des Randcontours, die Blutkörperchen erscheinen in diesem Falle wie angeätzt. Erreicht die Kerbung eine gewisse Tiefe, so erhalten dieselben ein sternförmiges Ansehen. Oft aber tritt durch Schrumpfung eine solche Faltung der Hüllmembran über

---

[1]) Beide Figuren sind der oben erwähnten Anleitung zur Untersuchung verdächtiger Flecke entlehnt.

die ganze Oberfläche ein, dass die Blutkörperchen wie aus Körnchen zusammengesetzt erscheinen. In diesem Falle gewähren sie das Bild von Himbeeren. Trocknen die Blutkörperchen sehr schnell ein, so erscheinen sie in Form scharf contourirter Ringe, wie am unteren rechten Rande der Figur. Vergrösserung etwa 400 malig [1]).

Ein sicheres Urtheil darüber abzugeben, ob Blutflecken von Menschenblut oder Thierblut herrühren, wird jeder Chemiker ablehnen. Die Blutkörperchen des menschlichen Blutes sind die grössten, die vom Rinde sind etwa $^3/_4$, die vom Schafe etwa $^1/_2$ so gross, als die vom Menschen [2]). Die Gestalt der Blutkörperchen des Menschenblutes und des Blutes der Säugethiere — mit Ausnahme der Familie Cameli — ist eine rundliche, platt gedrückte. Die Blutkörperchen der Vögel und der meisten Fische sind elliptisch und flach.

Wer sich im Besitze eines Spectralapparates befindet, kann endlich unter Umständen das Vorhandensein von in Wasser löslicher Blutsubstanz auch spectralanalytisch nachweisen.

Gefärbte Stoffe haben bekanntlich die Eigenschaft, gewisse gefärbte Strahlen des weissen Sonnenlichtes zu absorbiren, ein und dieselben für ein und dieselbe Substanz. Bringt man eine concentrirte wässerige unter Luftzutritt bereitete Lösung des Hämoglobins, d. i. des in dem Blute enthaltenen Farbstoffs, oder eine concentrirte Lösung von Blut in Wasser, vor den Spalt eines Spectralapparates und lässt man durch die Lösung einen mittelst eines Heliostaten reflectirten Strahl directen Sonnenlichtes hindurchfallen oder beleuchtet man die Lösung möglichst intensiv mittelst einer Gas- oder Petroleumlampe, so zeigt sich, dass das ganze Spectrum mit Ausnahme des zwischen den Fraunhofer'schen Linien *A* und *B* des Sonnenspectrums liegenden Theils ausgelöscht ist (vergl. die der Anleitung zur zoochemischen Analyse von Gorup-Besanez entnommene Spectraltafel 2: Sonnenspectrum). Wird die Lösung mit Wasser verdünnt, so findet zunächst Aufhellung des Spectrums bis zur Linie *D* im Gelb statt, bei weiterer Verdünnung hellt sich auch der zwischen den Linien *EF* im Grünen liegende Theil des Spectrums auf, und endlich, bei noch weiterer Verdünnung, erscheint das ganze Spectrum bis zum Violett. In diesem kann man nun aber zwischen den Fraunhofer'schen Linien *D* und *E* in der grünen und gelben Zone zwei dunkle, durch einen hellen Zwischenraum von einander getrennte Streifen (Absorptionsstreifen, Absorptions- oder Spectralbänder genannt) wahrnehmen, welche durch die Anwesenheit des Blutes bedingt sind und das Spectrum des Blutfarbstoffs, des Hämoglobins, charakterisiren. Der der Linie *D* am nächsten liegende Streifen ist schmaler, dunkler

[1]) Fig. 1 und 2 und Beschreibung nach Funke's Atlas der physiologischen Chemie. Aufl. 2.

[2]) Vergl. Carl Schmidt: Die Diagnostik verdächtiger Flecke in Criminalfällen. Mitau und Leipzig, 1848; auch Erdmann, Journal f. prakt. Chem. Bd. LXXXV, S. 1.

und schärfer begrenzt, als der näher an der Linie *E* im Grün gelegene (vergl. Taf. 2: Oxyhämoglobin-Spectrum). Gewiss ein interessantes Verhalten des Hämoglobins, auf welches Hoppe-Seyler zuerst aufmerksam gemacht hat! Man darf nun annehmen, dass die erwähnten Absorptionsstreifen nicht dem Hämoglobin an sich, sondern einer Verbindung des Hämoglobins mit Sauerstoff, dem Oxyhämoglobin, zukommen. Das Hämoglobin besitzt nämlich die Fähigkeit, sich schon beim Schütteln seiner Lösung mit Sauerstoff mit diesem zu einer locker zusammengesetzten Verbindung zu vereinigen. Jede unter Zutritt der Luft bereitete oder mit Luft geschüttelte Lösung des Hämoglobins oder des Blutes enthält demnach Oxyhämoglobin. Die Streifen, welche die Gegenwart des Oxyhämoglobins charakterisiren, treten am deutlichsten in Lösungen von 1 cm Dicke und bei einem Gehalte der Lösung von 1 pro Mille an Hämoglobin auf, sind aber auch noch bei einem Gehalte von 0·1 pro Mille sichtbar. Verdünnt man solche Lösungen stärker, so verschwindet allmälig zunächst der Absorptionsstreifen bei *E*, schliesslich auch der bei *D* (Gorup-Besanez).

Lässt man auf eine Lösung von Oxyhämoglobin stark reducirend wirkende Agentien einwirken, fügt man z. B. zu einer solchen einige Tropfen einer mit überschüssigem Ammoniak versetzten wässerigen Lösung von Weinsäure und Eisenvitriol oder von farblosem Schwefelammonium, so wird das Oxyhämoglobin reducirt, in sauerstofffreies, sogenanntes reducirtes Hämoglobin verwandelt, wobei die rein rothe Färbung der Lösung in eine bräunliche übergeht. Diese Reduction des Oxyhämoglobins findet auch beim Stehen einer Lösung desselben in verschlossenen Gefässen statt. Beobachtet man Lösungen von Oxyhämoglobin während ihrer Reduction mittelst des Spectralapparates, so bemerkt man, dass allmälig die beiden Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins verschwinden, und an Stelle des früheren hellen Zwischenraumes ein breiter blasser diffuser Absorptionsstreifen tritt. Zugleich wird die Lichtabsorption im Blau schwächer (vergl. Tafel 2: reducirtes Hämoglobin). Schüttelt man die Lösung mit Luft oder mit Sauerstoff, so verschwindet dieser Streifen wieder und es treten von neuem die beiden Absorptionsstreifen auf, welche das Oxyhämoglobinspectrum charakterisiren. [1]) Fügt man zu einer nicht zu verdünnten Hämoglobinlösung etwas Essigsäure, so verschwinden die beiden

---

[1]) Ein dem Oxyhämoglobinspectrum sehr ähnliches Spectrum ist das Spectrum des Kohlenoxyd-Hämoglobins, welches unter dem Oxyhämoglobinspectrum auf Tafel 2 dargestellt ist. Die das Spectrum des Kohlenoxyd-Hämoglobins charakterisirenden beiden Absorptionsstreifen liegen zwischen *D* und *E*, aber etwas näher an *E*, als die beiden Streifen des Oxyhämoglobins. Sie unterscheiden sich aber dadurch wesentlich von diesen, dass sie selbst durch tagelange Einwirkung von reducirenden Substanzen (Eisenoxydulsalzen, Schwefelammonium) nicht zum Verschwinden gebracht werden können. Man hat in dem spectralanalytischen Verhalten des Kohlenoxydhämoglobins ein bequemes Mittel, Kohlenoxyd im Blute (bei Kohlenoxydvergiftungen) nachzuweisen.

Streifen fast augenblicklich und es tritt dafür namentlich ein sehr scharfer, wohlbegrenzter, im Roth zwischen den Fraunhofer'schen Linien *C* und *D* auf. Ein zweiter vor *E* im Grünen gelegener Streifen ist diffuser und nur bei concentrirten Lösungen sichtbar. Diese Streifen sind charakteristisch für Hämatin in saurer Lösung (vergl. Tafel 2: Hämatin in saurer Lösung). Das Hämoglobin wird bekanntlich durch Säuren in Hämatin übergeführt (Seite 163). Durch Zusatz von Natronlauge zu der sauren Hämatinlösung bis zur alkalischen Reaction wird der zwischen *C* und *D* gelegene Absorptionsstreifen etwas nach der Linie *D* hin verschoben. Er erscheint dann diffuser und charakterisirt das Spectrum des Hämatins in alkalischer Lösung (vergl. Tafel 2: Hämatin in alkalischer Lösung). Nach Hoppe-Seyler treten die Hämatinstreifen noch deutlich in einer Lösung von 1 g Hämatin in 6667 cbcm Lösungsmittel bei 1 cm Dicke der Flüssigkeitsschicht auf.

Handelt es sich nun darum, muthmaasslich aus Blut entstandene Flecken spectroskopisch zu untersuchen, so behandelt man dieselben mit Wasser[1]), bringt die erforderlichenfalls durch Absetzen oder Filtriren geklärte Lösung in einem Gefässe mit planparallelen Wänden vor den Spalt des Spectralapparates, beleuchtet die Lösung durch eine Petroleum- oder Gaslampe oder durch Sonnenlicht (siehe oben) und betrachtet sodann das in dem Apparate gebildete Spectrum sowie die über demselben befindliche Scala. Zu der Prüfung ist in den meisten Fällen das kleine Steinheil'sche, in den Laboratorien gebräuchliche Spectroskop tauglich. Wie der Versuch angestellt wird, ergiebt sich aus Fig. 21 (a.f. S.)[2]).

Auf der Mitte der kreisförmigen Eisenplatte ist ein Prisma befestigt, dessen brechende Flächen Kreise sind. Dieselbe Platte trägt auch die drei Röhren *A*, *B*, *C*. *B* ist das astronomische Beobachtungsfernrohr. Das Rohr *A* ist ein Fernrohr, welches statt des Oculars einen zum Einlassen des Lichts bestimmten senkrechten Spalt besitzt; das Rohr *C* trägt eine photographische Abbildung einer Millimeterscala, die auf einer Glasplatte in der *Camera obscura* in verkleinertem Maassstabe hergestellt ist. Sie ist bis auf den schmalen Streifen, auf welchem sich die Theilstriche und die Zahlen befinden, mit Stanniol gedeckt. Diese Scala wird durch eine dicht dahinter aufgestellte Petroleum- oder Gasflamme erleuchtet.

Die Achsen der Röhren *B* und *C* gehen auf die Mitte der einen Prismenfläche und sind gegen diese gleich geneigt, die Achse von *A* geht auf die Mitte der anderen Prismenfläche. In Folge dieser Stellung erscheinen die Spectren, welche durch Brechung entstehen, wenn das gefärbte Licht durch *A* kommt, und das durch totale Reflexion sich bildende Spiegelbild der in *C* befindlichen Scala an ein und demselben

---

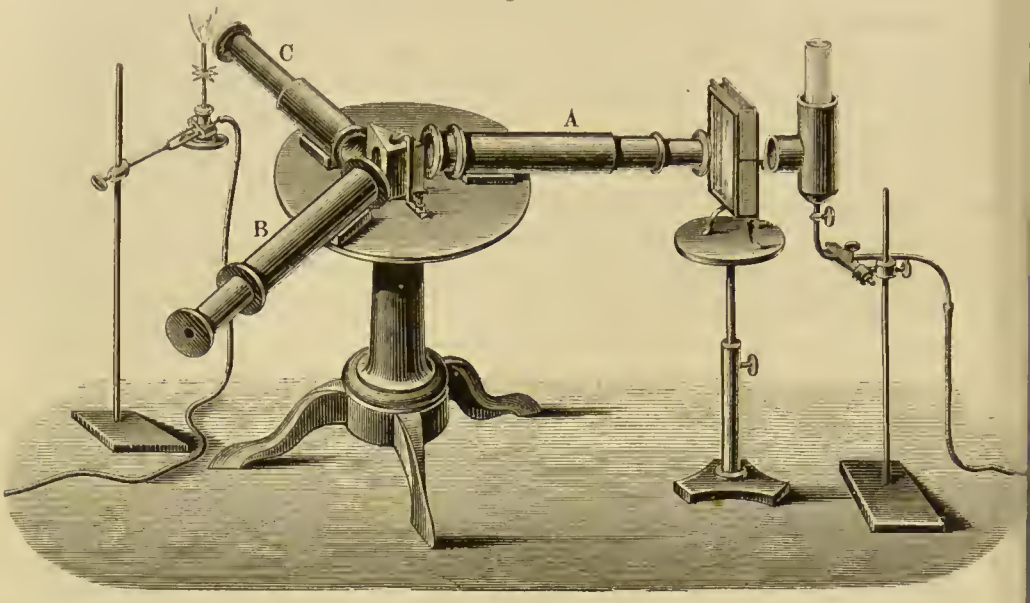
[1]) Nach Gorup-Besanez mit ganz schwach ammoniakalischem Wasser. Helwig empfiehlt zum Aufweichen eingetrockneter Blutflecken behufs ihrer spectroskopischen Untersuchung eine Lösung von 1 Jodkalium in 4 Wasser.

[2]) Der oben erwähnten Anleitung zur zoochemischen Analyse von Gorup-Besanez entlehnt.

Orte, so dass die Absorptionsstreifen auf der Scala abgelesen werden können.

In dem auf dem Stativ dicht vor dem Spalte des Fernrohres *A* stehenden Glaskästchen mit planparallelen Wandungen (dem Hoppe-Seyler'schen Hämatinometer), deren Abstand zweckmässig 1 cm beträgt, befindet sich die Blutlösung, und hinter dieser eine Petroleumlampe

Fig. 21.



oder Gaslampe. Statt des Hämatinometers kann man nach dem Vorschlage von Gorup-Besanez auch ein Flacon mit planparallelen Wänden anwenden, wie solche für Parfüms vielfach benutzt werden.

Ist in der Flüssigkeit Blut enthalten, so erscheinen bei passendem Gehalt derselben an Blutfarbstoff in dem Spectrum die beiden für die Gegenwart des Oxyhämoglobins charakteristischen Streifen. Lassen sich dieselben nicht erkennen, so prüft man die Flüssigkeit in dickerer Schicht spectroskopisch, indem man sie zu diesem Zwecke in einer weiten Probirröhre vor den Spalt des Apparates bringt. Gelingt es, die charakteristischen Streifen wahrzunehmen, so ist die Gegenwart von Blut bewiesen.

Fügt man zu der die beiden Absorptionsstreifen zeigenden Flüssigkeit einige Tropfen einer ammoniakalischen Lösung von Eisenvitriol und Weinsäure oder von farblosem Schwefelammonium (siehe oben), so verschwinden die beiden Streifen und es tritt das für die Gegenwart von reducirtem Hämoglobin charakteristische Band auf, welches durch Schütteln der Flüssigkeit mit Luft wieder in die beiden Oxyhämoglobinstreifen übergeht. Erhält man von vornherein das Reductionsband, dann enthält die aus den Flecken dargestellte Lösung von vornherein reducirtes Hämoglobin. In diesem Falle kann man durch Schütteln mit Luft die beiden Oxyhämoglobinstreifen hervorrufen.

Wenn auch Lösungen von Carmin in Alkalien ähnliche Absorptionsstreifen, wie Oxyhämoglobinlösungen, geben, so beeinträchtigt dieses den Werth der Methode nicht, da diese Absorptionsstreifen eine andere Lage im Spectrum haben, als die des Oxyhämoglobins. Ausserdem kennen wir bislang keine rothe Flüssigkeit, welche bei Entziehung und Zufuhr von Sauerstoff dieselben Erscheinungen im Spectroskop darbietet, wie Blut.

Giebt man zu der die Oxyhämoglobinstreifen zeigenden Lösung einige Tropfen concentrirter Essigsäure, so wird das Hämoglobin in Hämatin umgewandelt und die Lösung zeigt dann die für saure Hämatinlösungen charakteristischen Absorptionsstreifen, vorausgesetzt, dass die Lösung in hinreichend dicker Schicht angewandt wird. Durch Zusatz von Natronlauge zu der sauren Hämatinlösung bis zur alkalischen Reaction wird der zwischen *C* und *D* gelegene Streifen etwas nach *D* verschoben. Man hat dann das Spectrum des Hämatins in alkalischer Lösung. Statt die saure Lösung des Hämatins direct vor den Spectralapparat zu bringen, empfiehlt Gorup-Besanez, ihr durch Schütteln mit Aether in einem Stöpselcylinder das Hämatin zu entziehen und die von der wässerigen Lösung getrennte ätherische Lösung, welche charakteristisch bräunlich-roth gefärbt erscheint, zur Prüfung anzuwenden. Es gelingt so oft, aus verdünnten wässerigen Hämatinlösungen, welche die Absorptionsstreifen nicht erkennen lassen, verhältnissmässig concentrirte ätherische Lösungen darzustellen, welche die charakteristischen Streifen zeigen.

Der Nachweis des Blutfarbstoffs mittelst des Spectralapparates ist, obgleich von hohem wissenschaftlichen Interesse, für die Praxis dennoch nur von eingeschränkter Anwendbarkeit. Meistens werden in gerichtlichen Fällen nur so geringe Blutmengen vorliegen, dass aus ihnen Flüssigkeiten, welche die für Blutfarbstoff charakteristischen Absorptionsstreifen zeigen, nicht darstellbar sind. Ausserdem ist zu berücksichtigen, dass alte Blutflecken Lösungen liefern, welche die Oxyhämoglobinstreifen entweder gar nicht oder nur sehr undeutlich zeigen. Ich konnte aus bei gewöhnlicher Temperatur eingetrocknetem Hühnerblute, welches etwa ein Jahr in einem gut verschlossenen Gefässe aufbewahrt war, keine Lösung erhalten, welche mittelst des Spectralapparates die Hämoglobinstreifen erkennen liess, während sich aus einer minimalen Menge desselben mit der grössten Leichtigkeit Tausende von Häminkrystallen darstellen liessen. Auch Gorup-Besanez giebt an, dass Lösungen von nur einige Wochen alten Flecken die Oxyhämoglobinstreifen nicht mehr zeigen. Gekochtes, nicht lösliches, chemisch zersetztes Blut kann selbstverständlich die Absorptionsstreifen ebenfalls nicht mehr geben, gefrorenes und wieder aufgethauetes Blut giebt dieselben. Es ist wohl kaum nöthig, zu sagen, dass wenn man die spectralanalytischen Versuche anstellen will, sie die ersten sind, welche angestellt werden; nach denselben kann man die Lösungen zur Bildung von Häminkrystallen u. s. w. benutzen.

NACHTRÄGE.

Zu Seite 2.

Das auf Seite 2 in Anm. 1 erwähnte Regulativ für das Verfahren der Gerichtsärzte bei den gerichtlichen Untersuchungen menschlicher Leichen ist aufgehoben und an Stelle desselben ein neues von der königlichen wissenschaftlichen Deputation für das Medicinalwesen ausgearbeitetes unter dem 13 Febr. d. J. von dem zuständigen preussischen Ministerium publicirt worden. Der §. 22 desselben lautet:

„Bei Verdacht einer Vergiftung beginnt die innere Besichtigung mit der Bauchhöhle. Es ist dabei vor jedem weiteren Eingriff das äussere Aussehen der oberen Baucheingeweide, ihre Lage und Ausdehnung, die Füllung ihrer Gefässe und der etwaige Geruch zu ermitteln.

In Bezug auf die Gefässe ist hier, wie an anderen wichtigen Organen, stets festzustellen, ob es sich um Arterien oder Venen handelt, ob auch die kleineren Verzweigungen oder nur Stämme und Stämmchen bis zu einer gewissen Grösse gefüllt sind, und ob die Ausdehnung der Gefässlichtung eine beträchtliche ist oder nicht.

Alsdann werden um den untersten Theil der Speiseröhre dicht über dem Magenmunde, sowie um den Zwölffingerdarm unterhalb der Einmündung des Gallenganges doppelte Ligaturen gelegt und beide Organe zwischen denselben durchschnitten. Hierauf wird der Magen mit dem Zwölffingerdarm im Zusammenhange herausgeschnitten, wobei jede Verletzung derselben sorgfältig zu vermeiden ist. Die Oeffnung geschieht in der im §. 21 angegebenen Weise [1]).

Es wird sofort der Inhalt nach Menge, Consistenz, Farbe, Zusammensetzung, Reaction und Geruch bestimmt und in ein reines Gefäss von Porzellan oder Glas gethan.

---

[1]) Die betreffende Stelle lautet: Magen und Zwölffingerdarm werden, nachdem ihr Zustand äusserlich ermittelt worden ist, in ihrer natürlichen Lage und zwar der Zwölffingerdarm an seiner vorderen Seite, der Magen an der grossen Krümmung mit einer Scheere aufgeschnitten und erst nach genauer Prüfung ihres Inhalts, sowie der Durchgängigkeit und des etwaigen Inhalts der Mündung des Gallenganges, behufs weiterer Prüfung herausgeschnitten.

Sodann wird die Schleimhaut abgespült und ihre Dicke, Farbe, Oberfläche, Zusammenhang untersucht, wobei sowohl dem Zustande der Blutgefässe, als auch dem Gefüge der Schleimhaut besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden und jeder Hauptabschnitt für sich zu behandeln ist. Ganz besonders ist festzustellen, ob das vorhandene Blut innerhalb von Gefässen enthalten oder aus den Gefässen ausgetreten ist, ob es frisch oder durch Fäulniss oder Erweichung (Gährung) verändert und in diesem Zustande in benachbarte Gewebe eingedrungen (imbibirt) ist. Ist es ausgetreten, so ist festzustellen, wo es liegt, ob auf der Oberfläche oder im Gewebe, ob es geronnen ist oder nicht u. s. w.

Endlich ist besondere Sorgfalt zu verwenden auf die Untersuchung des Zusammenhanges der Oberfläche, namentlich darauf, ob Substanzverluste, Abschürfungen (Erosionen), Geschwüre vorhanden sind. Die Frage, ob gewisse Veränderungen möglicher Weise durch den natürlichen Gang der Zersetzung nach dem Tode, namentlich unter Einwirkung gährenden Mageninhalts, zu Stande gekommen sind, ist stets im Auge zu behalten.

Nach Beendigung dieser Untersuchung werden der Magen und der Zwölffingerdarm in dasselbe Gefäss mit dem Mageninhalt (s. oben) gethan und dem Richter zur weiteren Veranlassung übergeben. In dasselbe Gefäss ist auch später die Speiseröhre, nachdem sie nahe am Halse unterbunden und über der Ligatur durchschnitten worden, nach vorgängiger anatomischer Untersuchung, sowie in dem Falle, dass wenig Mageninhalt vorhanden ist, der Inhalt des Leerdarms zu bringen.

Endlich sind auch andere Substanzen und Organtheile, wie Blut, Harn, Stücke der Leber, der Nieren u. s. w. aus der Leiche zu entnehmen und dem Richter abgesondert zur weiteren Veranlassung zu übergeben. Der Harn ist für sich in einem Gefässe zu bewahren, Blut nur in dem Falle, dass von einer spectralanalytischen Untersuchung ein besonderer Aufschluss erwartet werden kann. Alle übrigen Theile sind zusammen in ein Gefäss zu bringen.

Jedes dieser Gefässe wird verschlossen, versiegelt und bezeichnet.

Ergiebt die Betrachtung mit blossem Auge, dass die Magenschleimhaut durch besondere Trübung und Schwellung ausgezeichnet ist, so ist jedesmal und zwar möglichst bald eine mikroskopische Untersuchung der Schleimhaut, namentlich mit Bezug auf das Verhalten der Laabdrüsen, zu veranstalten.

Auch in den Fällen, wo sich im Mageninhalt verdächtige Körper, z. B. Bestandtheile von Blättern oder sonstige Pflanzentheile, Ueberreste von thierischer Nahrung, finden, sind dieselben einer mikroskopischen Untersuchung zu unterwerfen.

Bei Verdacht einer Trichinenvergiftung hat sich die mikroskopische Untersuchung zunächst mit dem Inhalt des Magens und des oberen Dünndarms zu beschäftigen, jedoch ist zugleich ein Theil der Muscalatur (Zwerchfell, Hals- und Brustmuskeln) zur weiteren Prüfung zurückzulegen."

Zu Seite 60, Anmerkung 2.

Ich verdanke der Güte des Herrn E. Merk in Darmstadt ein Pröbchen eines von ihm dargestellten krystallisirten Digitalins, welches in seinen Eigenschaften sich nahe an das krystallisirte Digitalin von Nativelle stellt. Es ist ein weisses krystallinisches Pulver, aus welchem siedendes Wasser nur wenig auszieht. Das in Wasser Lösliche giebt mit Schwefelsäure und Bromwasser die Digitaleinreaction, das in Wasser Unlösliche unter denselben Umständen die Digitalinreaction (Seite 61 Anm.) Siedender absoluter Alkohol löst das Präparat zu einer klaren Lösung, ebenso, nur noch leichter, Amylalkohol. Chloroform löst es fast vollständig, Benzin und absoluter Aether lösen keine nachweisbare Menge. In essigsäurehaltigem Wasser (auch in weinsäurehaltigem) löst es sich zu einer weisslich-trüben Flüssigkeit, welcher Benzin und Aether nachweisbare Spuren entziehen, welche mit Schwefelsäure und Bromwasser die Digitalinreaction geben. Auch aus seiner alkalischen Lösung nehmen Benzin und Aether nur Spuren auf. Chloroform entzieht sowohl der sauren als auch der alkalischen Lösung reichlich. — Beim vorsichtigen Erwärmen des Präparats mit bis zur Consistenz eines Syrups eingedampfter Phosphorsäure tritt olivengrüne Färbung ein, die bei stärkerem Erwärmen ins Rothe, dann ins Braunrothe übergeht.

Berichtigungen.

Seite 14 Zeile 18 v. O. l. st. allmählich — allmälig.
„ 29 Anm. Zeile 12 v. U. u. f. l. st. Dragendorff hat auch im Destillate von Menschenblut — Auch Dragendorff hat im Destillate von Menschenblut.
„ 32 Zeile 21 v. O. l. st. Picrotoxin — Pikrotoxin.
„ 32 Zeile 13 v. U. setze hinter Benzin ein Komma.

LIBRARY

Fig. 1.

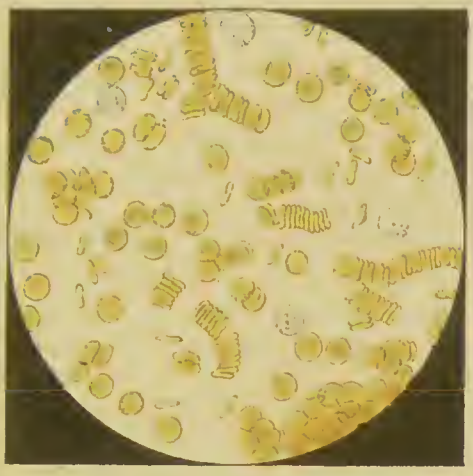


Fig. 2.

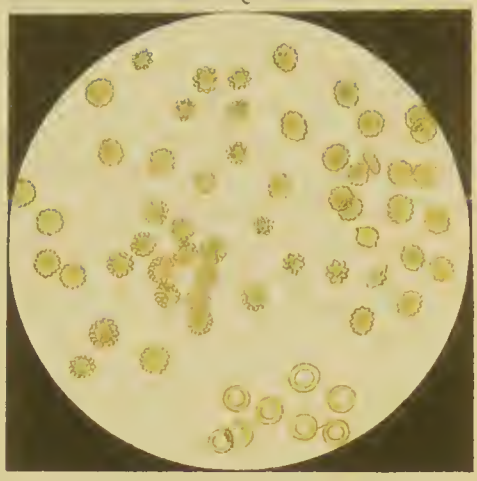


Fig. 3.

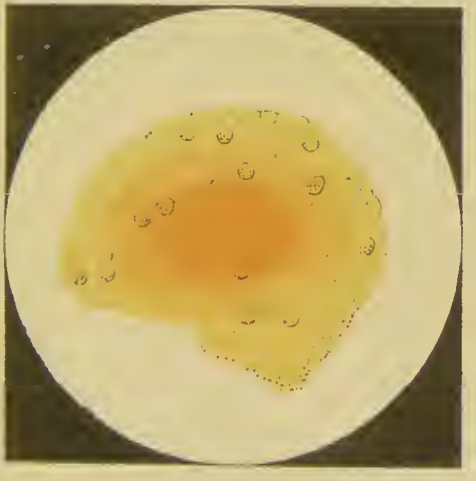
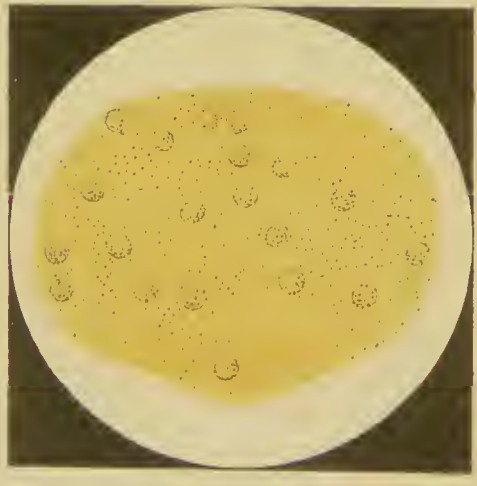
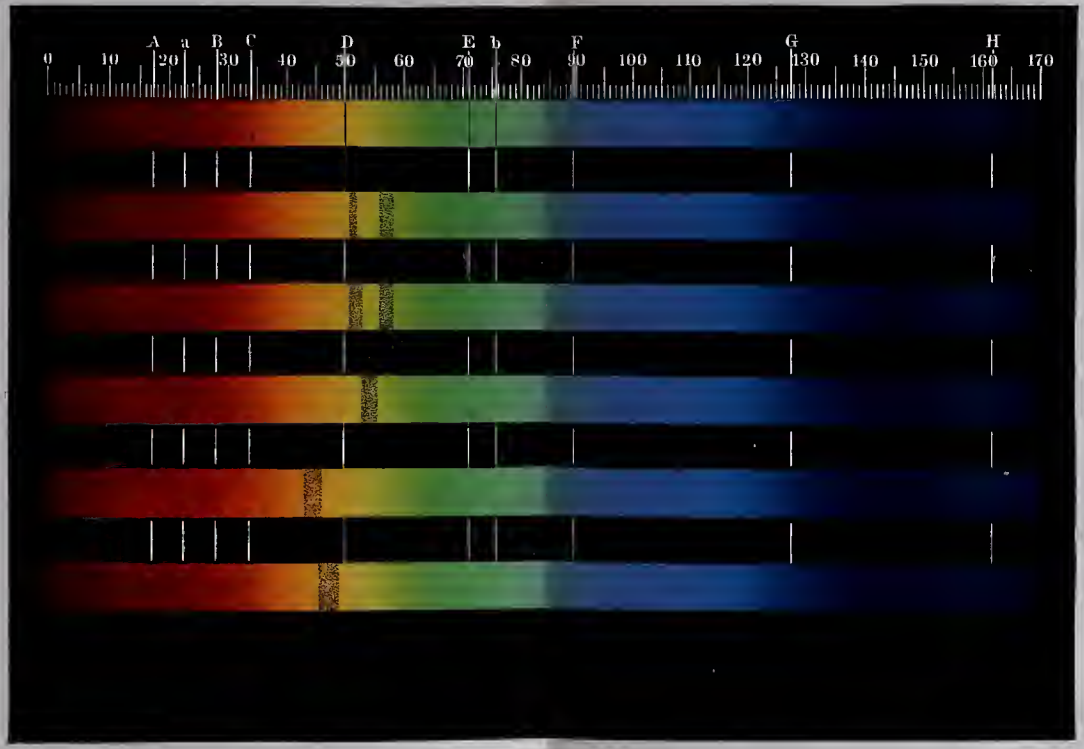


Fig. 4.




A a B C D E b F G H
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170
1. Sonnenspectrum
2. Oxyhaemoglobin-Spectrum
3. Kohlenoxyd-Haemoglobin-Spectrum
4. Reducirtes Haemoglobin
5. Haematin in saurer Lösung
6. Haematin in alkalischer Lösung

ROBERT IKI
relieur
Place de la Cathéd